Beiträge
zur
Chemie der Platinmetalle.

Festschrift
zur
Jubelfeier des funfzigjährigen Bestehens
der
Universität Kasan
von

Dr. Carl Claus,
Professor in Dorpat, vormals in Kasan.

Dorpat, 1854.
Verlag von E. J. Karow,
Universitätsbuchhändler.

Der Druck dieser Schrift wird unter der Bedingung gestattet, daß nach Beendigung desselben der Abgetheilten Censur in Dorpat die vorschriftmäßige Anzahl Exemplare eingesandt werde.

Dorpat, den 29. Mai 1854.

(Nr. 62.) Abgetheilter Censor de la Croix.

Druck von H. Laakmann.

Vorwort.

In dieser kleinen Schrift habe ich meine seit Jahren gesammelten Erfahrungen über die chemischen Verhältnisse der Platinmetalle niedergelegt, indem ich wünsche, daß sie zur näheren Kenntniß dieser interessanten Metallgruppe dienen und andern Chemikern, welche sich in Zukunft mit diesem Gegenstande beschäftigen wollen, einigen Nutzen gewähren mögen. Manches aus dieser noch dunklen Partie der Wissenschaft ist mir gelungen aufzuklären, aber es bleibt noch viel zu erörtern und zu untersuchen übrig, so viel, daß die Kräfte eines Einzelnen kaum hinreichen, das in der Wissenschaft über diesen Gegenstand schon Vorhandene gehörig zu sichten, viel weniger noch das ganze Gebiet zu einer vollendeten Monographie auszuarbeiten. Der unsterbliche Berzelius hat zwar den Weg dazu geebnet, aber die kurze Zeit, in welcher er seine ausgezeichnete Arbeit über die Platinmetalle beendigte, und das unbedeutende Material, welches ihm zu Gebote stand, ließen sie zu keiner größeren Vollendung kommen und sind die Veranlassung dazu geworden, daß viele von ihm aufgestellte Thatsachen, nach dem gegenwärtigen Zustande der Chemie beurtheilt, zweifelhaft erscheinen und daß mehrere derselben erfahrungsmäßig

unrichtig sind. Man lege es mir daher nicht als unbefugte Arroganz aus, wenn ich diesem großen Chemiker gegenüber, vor dessen Verdiensten die ganze chemische Welt den Hut gezogen hat, und dessen Andenken mir stets werth und theuer bleiben wird, mit Thatsachen hervortrete, welche seinen Erfahrungen widersprechen. Jeder unbefangene Beurtheiler wird mir so viel Besonnenheit zutrauen, daß ich nicht auf Grundlage flüchtiger Untersuchungen ein solches Wagniß unternehmen werde; im Gegentheile, je größer die meinen Erfahrungssätzen entgegenstehende Auctorität war, mit desto mehr Vorsicht und Beharrlichkeit mußte ich meine Arbeiten controliren, und diese Controle, — sie hat mir den Muth gegeben, das auszusprechen, was sie zu meiner Überzeugung machte.

Dorpat, den **10.** Mai **1854.**

C. Claus.

I.

Bearbeitung der Platinrückstände.

Über die Bearbeitung dieser Rückstände hat man schon so viel geschrieben, und ich selbst habe Mehreres darüber mitgetheilt, daß es fast überflüssig zu sein scheint, noch mehr darüber zu sagen; dessen ungeachtet sind die in Vorschlag gebrachten Methoden zur Darstellung der interessanten Platinmetalle aus diesen Resten der Verbesserung fähig, und ich glaube in den folgenden Blättern einen Beitrag der Art liefern zu können, welcher nicht nur die Platinmetalle rein darzustellen lehrt, sondern auch die beschwerliche Arbeit um Vieles erleichtert.

In St. Petersburg haben sich diese Rückstände durch die massenhafte Bearbeitung des Platins aus den Erzen in großen Quantitäten angehäuft, und sind bisher nur von einigen Chemikern zu wissenschaftlichen, keinesweges aber zu technischen Zwecken, wozu sie wohl befähigt sind, benutzt worden. Von diesen Rückständen hat man 2 Arten: a) die gewöhnlichen Rückstände, welche als unlöslicher Rest der Platinerze beim Auflösen in Königswasser zurückbleiben und welche von Seiten der Regierung sehr freigebig den Chemikern des In- und Auslandes mitgetheilt worden sind; b) die selteneren Rückstände, welche durch Fällen der Mutterlauge der Platinerzlösungen durch Eisen gewonnen werden, die in geringer Menge vorhanden und daher nur wenigen Chemikern des Inlandes zugänglich gewesen sind. Diese letzteren sind ihres reichen Gehaltes an Rhodium besonders interessant, daher ich denn auch ihre Bearbeitung auf Rhodium, das von allen Platinmetallen am wenigsten ausführlich bearbeitet worden, hier mittheile, indem ich zugleich auf die chemischen Verhältnisse dieses interessanten Körpers aufmerksam mache.

Bearbeitung der Rückstände a.

Zuvörderst wende ich mich den gewöhnlichen Rückständen zu, deren Aufschließung mittelst zweier Methoden bewirkt wird, von denen die eine darin besteht, daß man die Rückstände durch's Schmelzen mit Salpeter und Ätzkali (hat man Osmium-Iridium, so ist Fritsche's Methode, dazu chlorsaures Kali anzuwenden, vortrefflich) in Säuren löslich macht; die andere, von Wöhler vorgeschlagene, empfiehlt die Rückstände mit Kochsalz zu mischen und in einer Röhre von Glas oder besser Porzellan, bei schwacher Glühhitze mit Chlor zu behandeln. Beide Methoden sind bisher die zweckmäßigsten gewesen und werden es auch wohl noch lange bleiben. Es fragt sich aber, welche von diesen Methoden den Vorzug verdiene. Bei Arbeiten im Kleinen ist Wöhler's Verfahren unstreitig das vorzüglichere; man erhält dabei die Metalle ziemlich rein, ohne Beimengung der Silicate und des Chromeisens, was die Reindarstellung und Trennung der Metalle weniger schwierig macht; nur hat diese Methode das Mißliche, daß dabei nur wenig aufgeschlossen wird. Beim Arbeiten im größeren Maßstabe verdient die Schmelzmethode den Vorzug, ungeachtet dabei die Silicate und das Chromeisen aufgeschlossen werden und die Arbeit umständlicher wird; dafür gewinnt man aber an Ausbeute. Ich habe mich immer dieser Methode beim Aufschließen der Rückstände a bedient. Um nun die die Arbeit erschwerenden Beimengungen, den Gyps, die Silicate und das Chromeisen, welche ⅔ der ganzen Masse ausmachen, möglichst zu beseitigen, unterwarf ich meine Rückstände einer vorläufigen Reinigung durch's Schlämmen, wobei das schwerere Osmium-Iridium und die gröberen Körner von Silikaten und Chromeisen gesondert werden konnten. Dieser schwerere Antheil wurde in einem Porzellanmörser, mit Wasser befeuchtet, möglichst fein zerrieben und dann abermals abgeschlämmt. Durch wiederholtes Zerreiben und Schlämmen gelangt man endlich dahin, fast reines Osmium-Iridium, den eigentlich nutzbaren Antheil der Rückstände in metallglänzenden Flittern zu gewinnen. Aus 28 Unzen Material erhielt ich auf diese Weise 8 Unzen Osm.-Irid., dem nur Spuren von Chromeisen beigemengt waren.

Als am wenigsten kostspielig, beschwerlich und zeitraubend kann ich folgende Methode empfehlen: 1 Theil Osm.-Irid. wird mit 2 Theilen Salpeter und einem Theil Ätzkali in einem großen Tiegel von Silber oder, wenn ein solcher nicht zu Gebote steht, von Schmiede-

eisen eine Stunde hindurch der Rothglühhitze ausgesetzt, wobei man fast nichts von den Dämpfen der Osmiumsäure zu leiden hat, wenn die vorgeschriebene Menge Kali angewendet wurde. Man gießt die flüssige Schmelze in eine Schale von Eisenblech, schlägt die erkaltete Masse heraus und zerstößt sie zu einem gröblichen Pulver, das man in einer Glasflasche mit destillirtem kalten Wasser übergießt, wobei man die Flasche ganz mit Wasser anfüllt und, mit einem Glasstöpsel verschlossen, an einem dunkeln Orte der Ruhe überläßt. Nach 12 Stunden ist die Lösung erfolgt und die Flüssigkeit hat sich geklärt. Man zieht nun die klare, orangenfarbene Lösung des osmium- und rutheniumsauren Kali's vom Bodensatze mittelst eines Glashebers ab, und schlämmt den aufgeschlossenen Antheil des Bodensatzes vom unangegriffenen Osmium-Iridium ab. Dieses letztere unterwirft man einer nochmaligen Schmelzung mit der seinem Gewichte entsprechenden Menge der Schmelzmittel und verfährt wie das erste Mal. Man wird die Genugthuung haben, durch diese zweimalige Schmelzung Alles aufgeschlossen zu finden, mit Ausnahme eines geringen Restes der größten Metallkörner, welche kaum einige Quentchen ausmachen. Auf diese Weise habe ich durch zweimaliges Schmelzen auch das reine Osmium-Iridium, wie es aus den Platinawäschen in größern Lamellen und Tafeln erhalten wird, vollkommen aufgeschlossen *).

Man hat nun zwei Gegenstände zu bearbeiten: 1) die Flüssigkeit und 2) das schwarze Pulver des Gemenges der Oxyde. Aus der ersten fällt man das Ruthenium durch wenig NO_5 und reinigt den Niederschlag von seiner Beimengung mit Osmium auf die schon früher von mir angegebene Weise durch Destillation desselben mit Königswasser. Aus der Flüssigkeit erhält man mittelst Destillation mit Salpetersäure alle Osmiumsäure, welche sie enthält. Die in der Retorte rückständige Flüssigkeit enthält Salpeter und noch Antheile gelösten Rutheniums. Man raucht sie, nach Zusatz von Salzsäure, stark ab und läßt darauf den meisten Salpeter herauskrystallisiren. Aus der Mutterlauge gewinnt man dann bei weiterer Concentration das schöne dunkelrosenrothe Rutheniumsalz $RuCl_2 + KCl$ in kleinen regelmäßigen Octaëdern.

---

*) Nach den früheren Methoden kam man nach zehnmaligem Schmelzen kaum zum Ziele.

Das schwarze Pulver 2 enthält nun ein Gemenge aller Platinmetalle als Oxyde. Man unterwirft es in einer Retorte mit Königswasser der Destillation, wobei noch viel Osmiumsäure als Destillat gewonnen wird; zugleich löst sich fast Alles, bis auf einen geringen Rest von unreinem Rhodiumoxyde, in der Säure auf. Nach Sonderung des Ungelösten dampft man die Lösung bis auf einen geringen Rest ein, vermischt diesen mit einer concentrirten Salmiaklösung, läßt ihn einige Tage stehen, und wirft das Ganze auf ein starkes Filtrum; darauf wäscht man es mit verdünnter Salmiaklösung so lange aus, bis die durchträufelnde Flüssigkeit farblos abläuft. Alles Chlorkupfer, Chloreisen und Chlorchrom wird gelöst, während die Doppelsalze der Platinmetalle zurückbleiben. Man zieht nun dieses Salz zu wiederholten Malen, mit wenigem Wasser, während längeren Stehens damit, so lange aus, bis die Lösung keine Gegenwart von Ruthenium anzeigt. Hierbei wird durch die leichtere Löslichkeit zuvörderst das Rutheniumsalz, freilich nicht ohne Beimengung von Iridium, ausgezogen; was zurückbleibt, besteht aus Platin- und Iridiumsalzen. Die rutheniumhaltigen Lösungen werden erhitzt, wobei sich das Salz unter Trübung und schwarzer Färbung zersetzt; nun thut man etwas Ammoniak hinzu, wodurch das meiste Ruthenium als schwarzer, flockiger, leicht zu trennender Niederschlag gefällt wird. Dieser Niederschlag wird zur Darstellung der reinen Rutheniumsalze benutzt. Die Flüssigkeit enthält noch geringe Antheile von Ruthenium mit vielem Iridium gemengt, sie wird bis zur Trockene abgeraucht und mit dem ungelösten Iridiumsalze zur Darstellung des reinen Iridiums, nach der in b zu beschreibenden Methode, benutzt, wobei man zugleich das Platin gewinnt. Auf die geringe Menge Palladium, welche in diesen Rückständen vorkommt, hat man nicht zu reflectiren; die Ausbeute würde so gering sein, daß sie die Mühe der Darstellung keinesweges lohnen würde. Der oben erwähnte in Säuren unlösliche Rest des aufgeschlossenen Metalloxydes, welcher größtentheils aus Rhodiumoxyd besteht, kann auf die später beim Rhodium anzugebende Weise auf Rhodium benutzt werden.

Bearbeitung der Rückstände b.

Diese Rückstände stellen ein glanzloses, dunkelgrauschwarzes Pulver dar, in welchem größere, zusammengebackene Stücke vorkommen, welche stark an der Zunge anhaften und beim Anhauchen nach

Thon riechen. Mit der Loupe bemerkt man nur einzelne wenige, metallglänzende Partikel und, hie und da eingestreut, weiße Pünktchen, welche aus Gypskrystallen zu bestehen scheinen. Man sollte nun meinen, daß der aus der Mutterlauge der Platinerzlösung durch Eisen gefällte Niederschlag nur aus reinen Platinmetallen und etwa wenigem Kupfer bestände; das ist aber keinesweges der Fall, denn er enthält gleich den gewöhnlichen Rückständen alle jene Beimengungen von Kieselerde, Thonerde, Gyps, Chrom und Eisen, nur in anderer Form und in anderen Verbindungen. Die Hauptbestandtheile sind Kieselerde, Thonerde, Gyps und Eisen, welche fast ⅔ des Ganzen betragen und die Bearbeitung desselben sehr erschweren; darauf folgen der Menge nach in folgender Reihe: Rhodium, Iridium, Platin, Kupfer, Ruthenium, Palladium, Chrom, Blei, Phosphorsäure, Titansäure. Osmium ist gar nicht vorhanden, was beweist, daß diese Rückstände kein Gemenge der gewöhnlichen Rückstände a mit den durch Eisen gefällten Platinmetallen sind, wofür auch das ganz verschiedene Aussehen spricht. Wie nun diese Beimengungen von so viel Kieselerde ꝛc. in den Niederschlag hineingekommen sein mögen, ist leicht einzusehen. Erstens mag die große Menge Eisen, das zur Fällung verwendet worden, das Seinige dazu beigetragen haben. Es werden ferner bei dem Behandeln des Platinerzes, das jene Beimengungen enthält, mit vielem Königswasser, Antheile von Silicaten, selbst Chromeisenstein aufgeschlossen und gelöst. Wird nun diese Lösung, nach dem Fällen mit Salmiak, mit Eisen behandelt, so fallen die gelösten Körper, nach Maßgabe der Sättigung der freien Säure mit Eisen, zugleich mit den Metallen heraus. Beim Fällen kieselhaltiger Metalllösungen mit Eisen hat man oft Gelegenheit die Fällung der Kieselerde auf diese Weise zu beobachten.

Da ich wider Erwarten das Ruthenium in diesem Rückstande antraf, so muß mir bei meiner früheren Untersuchung des Platinerzes jenes Metall deswegen entgangen sein, weil die geringe Menge desselben in diesen Erzen die Nachweisung erschwert. In dem aus mehreren Centnern gelösten Platinerzes gewonnenen Niederschlage b aber, in welchem sich das Ruthen verhältnißmäßig mehr angehäuft hat, läßt es sich nicht nur nachweisen, sondern auch quentchenweise gewinnen. Es ist daher das Ruthen auch ein Bestandtheil des löslichen Antheils des Platinerzes, findet sich aber im Osm.-Irid. in größerer Menge, als in jenem.

Diese Rückstände b, ungeachtet ihres feinzertheilten Zustandes, sind viel schwerer aufzuschließen, als das Osm.-Irid. des Rückstandes a, und erfordern dazu wechselweise Behandlung mit Chlor und das Schmelzen mit Kali und Salpeter. Vortheilhaft ist es auch, hier eine vorläufige Reinigung vorzunehmen, um die Partikel der Platinmetalle von Kieselsäure und Gyps möglichst zu befreien, und sie der Einwirkung der Agentien mehr zugänglich zu machen. Zuvörderst digerirt man den zerriebenen Rückstand mit verdünnten Säuren, am besten mit Königswasser, wobei Gyps, Eisen, Thonerde, Kupfer und etwas Palladium gelöst werden. Aus dieser Lösung kann unreines Palladium durch Eisen gefällt werden. Es ist aber ganz unmöglich durch Säuren alle Antheile der leichtlöslichen Metalle, des Kupfers, Eisens und Palladiums auszuziehen, die größere Menge bleibt zurück, ja, nachdem man den Rückstand ein Paarmal mit Chlor und dann einige Mal mit Salpeter und Kali in der Glühhitze, und dann mit Säuren behandelt hat, enthält der unaufgeschlossene Rest noch stets Eisen und Kupfer. Nachdem man den Rückstand mit Säuren ausgezogen hat, kocht man ihn in einem eisernen Kessel mit concentrirter Kalilauge aus (auf 2 Pfd. Rückstand 1 Pfd. Kali und 10 Pfd. Wasser), wobei der Gyps, die unangenehmste Verunreinigung, zerlegt und viel Kiesel und Thonerde ausgezogen werden. Hierauf zieht man abermals mit verdünnten Säuren aus. Durch diese Behandlungsweise verliert der Rückstand ⅓ seines Gewichts, also die Hälfte der die Aufschließung hindernden Beimengungen. Der so gereinigte Rückstand wird gut getrocknet, mit seinem gleichen Gewichte Kochsalz gemischt und in Porzellanröhren bei schwacher Glühhitze mit Chlor eine Stunde lang behandelt. Ich wende dazu Röhren an, welche im Lumen 2½ Centimeter Durchmesser und ½ Meter Länge haben, in ihnen kann ½ Pfd. des Gemenges auf einmal bearbeitet werden. Beim Mangel an Porzellanröhren habe ich mich auch vom Töpfer angefertigter Röhren von gutem Thon bedient, die freilich nur 2, höchstens 3 Operationen aushalten. Die mit Chlor behandelte Masse löst man in Wasser, wobei man, je nach dem Grade der angewendeten Hitze, verschieden gefärbte Lösungen erhält. War die Temperatur nicht zu hoch, so erhält man eine tief rothbraune, fast undurchsichtige concentrirte Lösung, welche vorzugsweise Iridiumchlorid und Rhodiumsesquichlorür enthält; hatte man aber zu stark erhitzt, so ist die Lösung weniger dunkel tingirt, hat eine schön dunkelrothe Rosenfarbe

und enthält neben dem Rhodiumsalze nicht Iridiumchlorid, sondern Sesquichlorür, das nur wenig tingirt ist, und daher die Rhodiumlösung nicht modificirt. Man kann sich sehr leicht von diesem Umstande überzeugen, wenn man die rothe Lösung mit etwas Salpetersäure erhitzt, wobei sich das Iridiumsesquichlorür in Chlorid umwandelt und der Flüssigkeit eine tief braune Farbe ertheilt, die dem Iridiumchloride eigenthümlich ist. Die Lösung, welche verhältnißmäßig viel Kochsalz gegen Platinmetalle enthält, wird nun in einer Porzellanschale stark eingeengt, um das meiste Kochsalz herauskrystallisiren zu lassen (dieses Kochsalz kann zum Aufschließen benutzt werden). Zuvörderst hat man Sorge dafür zu tragen, daß die concentrirte Mutterlauge, aus der das Kochsalz krystallisirt worden ist, gehörig oxydirt werde, was durch Erhitzen mit Salpetersäure leicht erreicht wird; dann vermischt man das Ganze mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium; auf 2 Pfd. aufgeschlossenen Rückstandes nimmt man 1 Pfd. Salmiak. Sogleich fällt fast alles Iridium als schwarzes Ammonium-Iridiumchlorid $IrCl_2 + NH_4Cl$ heraus, während das Rhodiumsalz gelöst bleibt und der Flüssigkeit eine tief dunkelrosenrothe ins Violette spielende Farbe ertheilt. Man dampft die Flüssigkeit, nach Absonderung des Iridiumsalzes, noch etwas ein und läßt sie einige Zeit stehen, um zu sehen, ob noch Iridiumsalz herausfällt. Ist dies nicht mehr der Fall, so stellt man das Ganze an einen warmen Ort zum freiwilligen Verdampfen hin. Nach einigen Tagen hat sich aus der Flüssigkeit das Rhodiumsalz in ziemlich großen rhombischen Säulen herauskrystallisirt, und aus der Mutterlauge erhält man späterhin noch mehr Krystalle, so daß zuletzt, freilich nach längerer Zeit, fast alles Rhodium gewonnen werden kann und in der Mutterlauge nur Eisen, Kupfer und Palladium, als Ammonium-Palladiumchlorür, zurückbleiben. Aus dieser Mutterlauge kann das Palladium nach einer der bekannten Methoden gewonnen werden, am besten, wenn man die Lösung mit Schwefelhydrogen fällt, indem dadurch Kupfer und Palladium als Schwefelmetalle herausfallen. Dieser Niederschlag wird stark geglüht und das Kupfer mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen, oder man fällt aus der Mutterlauge Kupfer und Palladium durch metallisches Eisen und trennt dann beide Metalle, nach dem Auflösen in Säuren, mit Ammoniak. Das gewonnene Rhodiumsalz löst man nun, zur fernern Reinigung, in verdünnter Chlorammonium-Lösung und läßt zum zweiten Male krystallisiren, wobei man ein vollkommen reines Salz

erhält, dem keine andern Platinmetalle beigemengt sind. Die Mutterlauge, aus welcher dieses Salz krystallisirte, raucht man bis zur Trockene ab und glüht. Als Rückstand erhält man fast reines Rhodium, das nur Spuren anderer Metalle enthalten kann*). Das gereinigte Rhodiumsalz $= Rh_2Cl_3, 3NH_4Cl, 3HO$ giebt beim Glühen chemischreines, silberweißes Rhodium. Das Salz enthält 26,2 % Metall.

Das bei der Darstellung des Rhodiums gewonnene, unreine Iridiumsalz enthält ziemlich viel Platin, etwas Rhodium und Spuren von Palladium und Blei, das durch Jodkalium leicht nachgewiesen werden kann. Um es zu reinigen, bediene ich mich gegenwärtig folgenden Verfahrens, das auf Heteromorphie der verschiedenen Chlorstufen der Platinmetalle und auf ihrem verschiedenen Verhalten gegen Schwefelhydrogen beruht, und das alle übrigen Methoden, selbst die von Fremy und mir in Vorschlag gebrachte Reinigung mittelst schwefeliger Säure bei Weitem übertrifft. Ich übergieße dieses Salz in einer Porzellancasserolle mit Wasser (auf eine Unze Salz 12 Unzen Wasser), bringe das Ganze zum Sieden und thue nach und nach mit HS gesättigtes Wasser hinzu, bis alles Salz zu einer grünlichen Flüssigkeit, welche vom ausgeschiedenen Schwefel milchicht geworden ist, sich aufgelöst hat. Bei diesem Verfahren wird keine Spur Iridium als Schwefelmetall gefällt, sondern alles schwerlösliche braune Chloridsalz in leichtlösliches olivengrünes Sesquichlorür, unter Abscheidung von Schwefel, reducirt. Alles Blei und etwas Platin wird als Schwefelmetall entfernt. In der Flüssigkeit ist kein Schwefelhydrogen mehr vorhanden. Sie wird nach dem Filtriren mit concentrirter Salmiaklösung vermischt, oder man löst darin gepulvertes Chlorammonium auf, wodurch fast alles Platinchlorid-Ammoniumchlorid herausfällt, während Iridium und Rhodium gelöst bleiben. Durch's Concentriren der Flüssigkeit und Stehenlassen gelingt es, alles Platin zu entfernen, weil das Platinsalz in concentrirter Salmiaklösung fast unlöslich ist. Nun oxydirt man das Iridiumsesquichlorürsalz mittelst NO_5 zu Chlorid, wobei Iridiumchloridsalz als schwarzes, krystallinisches Pulver herausfällt, während

---

*) Auf ähnliche Weise kann man aus dem unlöslichen Reste, der beim Auflösen des aufgeschlossenen Rückstandes a zurückbleibt, das Rhodium darstellen; nur muß man diesen Rest zuvor mit Ätzammoniak ausziehen, um das Chlorsilber zu entfernen, das vom Tiegel herrührt.

die Beimengung von Rhodium gelöst bleibt. Man trennt das Iridiumsalz und wäscht es mit verdünnter Salmiaklösung, aus wodurch jede Spur des Rhodiumsalzes entfernt wird. Das Iridiumsalz ist nun schon so rein, daß kein Reagens die Gegenwart anderer Platinmetalle anzeigt. Um jedoch ganz sicher zu gehen, reducirt man es nochmals mit HS auf die früher angegebene Weise, und läßt es aus einer Salmiaklösung nach und nach krystallisiren. Man erhält ziemlich große rhombische Säulen, welche mit dem oben erwähnten Rhodiumsalz gleiche Form und gleiche Zusammensetzung = $Ir_2Cl_3, 3\,NH_4Cl, 3\,HO$ haben, d. h. mit jenem Salze ganz isomorph sind; nur die dunkelolivengrüne Farbe dieses Salzes unterscheidet es von dem kirschrothen Rhodiumsalze. Auf diese Weise kann jedes Ammonium-Iridiumchlorid vollkommen gereinigt werden. Auch das Kaliumsalz verhält sich auf ähnliche Weise.

Nach diesem Verfahren habe ich durch einmaliges Aufschließen mit Chlor, in 8 Glühoperationen, aus 2 Pfd. Rückstand 5 Unzen Rhodiumsalz, 2¾ Unzen Iridiumsalz und ½ Unze reines Platin erhalten. Die Ausbeute an Palladium war sehr gering.

Den Rückstand nochmals mit Chlor zu behandeln, lohnt die Mühe nicht, denn die Ausbeute ist nur sehr gering, daher bediene ich mich zur Entfernung der hindernden Kieselverbindungen der Schmelzmethode mit Salpeter und Kali, wobei man wie in a zu verfahren hat. Hierbei nimmt man die Gegenwart des Rutheniums wahr und kann auch namhafte Mengen desselben, freilich auf etwas umständliche Weise, gewinnen, da die Kieselerde hier hindernd in den Weg tritt. Die Lösungen, welche man erhält, gelatiniren beim Abdampfen, sind schwer zu filtriren, und wenn das Ganze bis zur Trockene abraucht, so hält die feste Kieselerde viel von den Metallen zurück. Daher ist man gezwungen, diese Salzmassen mit Ätzkali zu behandeln, um die Kieselsäure auszuziehen. Aus diesen durch Schmelzen erhaltenen Lösungen gewinnt man nur Platin, Iridium und Ruthenium, wie gesagt, auf die bei dem Rückstande a angegebene Weise. Zweimal muß man mit Schmelzen aufschließen und immer hat man es wieder mit Kieselsäure, Thonerde, Chrom, Eisen und Kupfer zu thun. Es bleibt nun ein auf diese Weise nicht mehr aufschließbarer Rest zurück, der sehr reich an Rhodium ist und der sich nun sehr leicht, mit Kochsalz gemischt, durch Behandlung mit Chlor aufschließen läßt und der neben dem Hauptbestandtheile, Rhodiumoxyde, noch Iridium und Eisen enthält.

II.

Prüfung der gewonnenen Metalle auf ihre Reinheit.

Diese Prüfung kann sowohl mit den Metallen, als auch mit ihren Lösungen vorgenommen werden.

1. Platin. Hier hat man wohl nur auf eine Beimengung von Iridium, selten auf Rhodium sein Augenmerk zu richten. Man löst das Metall in Königswasser; je reiner es ist, desto leichter löst es sich. Ein zurückbleibender schwarzer unlöslicher Rest deutet schon auf Iridium. Aber auch ein in Königswasser vollkommen lösliches Platin kann namhafte Mengen Iridium enthalten. Fällt man eine solche Lösung mit Salmiak und erhitzt die Mutterlauge mit Salpetersäure, so darf die Flüssigkeit sich nicht dunkler färben und keinen dunkelgefärbten Niederschlag bilden, sonst ist das Platin iridiumhaltig. Reines Platin giebt bis auf die Letzt beim Erhitzen mit Salpetersäure eine goldgelbe Lösung und einen reinen, nicht braungefärbten Platinsalmiak. Hierbei kann man sich jedoch leicht täuschen, denn wenn sich etwas größere Krystalle des Platinsalmiaks bilden, so erscheinen diese bräunlichgelb gefärbt; beim Zerreiben aber geben sie stets ein citronengelbes Pulver. Die dunklere Färbung der Flüssigkeit ist hier das Entscheidende. Mir ist noch kein käufliches Platin vorgekommen, das diese Probe ausgehalten hätte.

Beimengungen von Rhodium erkennt man in der Lösung dadurch, daß man zu einer sehr verdünnten Lösung einen Überschuß von Ätzkali und dann einige Tropfen Alkohol hinzugesetzt, war Rhodium vorhanden, so schwärzt sich nach einiger Zeit die Flüssigkeit.

Sollte Platin mit Kiesel verunreinigt vorkommen, wie man wohl Grund hat vorauszusetzen, so könnte man diese Verunreinigung auf folgende Weise darthun, vorausgesetzt, daß die Menge nicht gar zu gering ist. Man löst das Platin in Königswasser, sammelt den allenfalls unlöslichen Rest, raucht bis zur Trockene ab und löst wieder in salzsauerhaltigem Wasser; man sammelt das Ungelöste und kocht es mit dem früheren Reste mit etwas Kalilauge aus. Die filtrirte Lösung thut man zu einer Salmiaklösung. Entsteht eine weiße Trübung, so war Kieselerde vorhanden.

2. Iridium kann mit allen Platinmetallen verunreinigt vorkommen.

a) Platin, die gewöhnlichste Verunreinigung, kann in den Iridiumlösungen, besonders leicht in dem Sesquichlorür nachgewiesen werden; einige Tropfen Jodkaliumlösung färben die Flüssigkeit dunkler, wenn Platin vorhanden ist, während reines Iridium nicht verändert wird. Man kann ferner die Iridiumlösung mit HS reduciren und dann mit concentrirter Salmiaklösung vermischen. Nach einiger Zeit wird sich Ammonium-Platinchlorid abscheiden.

b) Palladium. Durch Cyanquecksilber, welches nach einiger Zeit eine weißlich gelbe Trübung hervorbringt. (Die Lösung muß vollkommen neutral sein.) Durch Jodkalium, das eine noch stärkere Färbung hervorbringt, als das Platin.

c) Ruthenium. *α*) Durch Ätzammoniakflüssigkeit. Man giebt zu der in einem Probirgläschen enthaltenen Iridiumchloridlösung einige Tropfen Ammoniak; es färbt sich die Flüssigkeit bald tief purpurroth (reines Iridium wird farblos). War viel Ruthenium vorhanden, so entsteht zugleich ein schwarzer Niederschlag. Dieses Verhalten ist sehr merkwürdig, da es weder mit dem des Iridiums noch mit dem des Rutheniums Ähnlichkeit hat, denn das Ruthenium wird durch Ammoniak schwarz gefällt, indem sich die Flüssigkeit grünlich färbt. Läßt man die Flüssigkeit längere Zeit stehen, so färbt sie sich tief blau und giebt mit Königswasser ein constantes blaues Chlorid, in welchem man weder das Iridium noch das Ruthenium durch die gewöhnlichen Reagentien entdecken kann, so daß, wüßte man die Entstehungsweise nicht, man diese Verbindung für die eines neuen Metalls anzusehen geneigt sein würde. So ist es mir ergangen, als ich eine Metalllösung erhielt, welche diese Eigenschaften hatte. Erst nachdem ich das Salz durchs Glühen zerstörte und das Metall mit Schmelzmitteln erprobte, erkannte ich darin sowohl das Ruthenium als das Iridium. Nun war es mir leicht, diese Reactionen durch Gemenge von Ruthenium und Iridiumsalzen hervorzubringen*). *β*) Durch's Erhitzen. Ist Iridium

*) In diesem Verhalten finden wir die Aufklärung über die widersprechenden Angaben älterer Chemiker. Vauquelin sagt, daß Iridium mit blauer Farbe durch Ammoniak gefällt werde, Tennant mit purpurrother. Der erstere hatte mehr reines, der andere rutheniumhaltiges Iridium unter Händen.

frei von Ruthenium, so verändert sich die Lösung des Chlorids beim Sieden nicht; enthält es aber nur geringe Beimengungen dieses Metalles, so wird die Flüssigkeit trübe und schwärzt sich durch Bildung eines basischen Rutheniumsalzes. γ) Durch's starke Glühen des Metalls mit Kali und Salpeter in einem Platinlöffelchen vor der Glasbläserlampe. Übergießt man die Schmelze mit destillirtem Wasser, so zeigt eine gelbliche oder eine Orangenfarbe der Lösung die Gegenwart des Ruthens an. Diese Probe ist für bedeutende Antheile vortrefflich, für geringe sehr unsicher und der zweiten Reaction durchs Kochen an Sicherheit nicht gleichkommend.

d) Rhodium. α) Durch Kali und Alkohol. Man thut Kalilösung zum Iridiumsalze und einige Tropfen Alkohol, läßt es bei gewöhnlicher Temperatur stehen; verändert sich die Probeflüssigkeit nicht, so war sie frei von Rhodium, eine schwarze Trübung zeigt Rhodium an. β) Durch Ammoniak. Man setzt dem Iridiumchloride oder Sesquichlorüre einige Tropfen Ammoniak zu. Erfolgt nach einiger Zeit eine schwache Trübung und ein schmutzig gelber Niederschlag, so war Rhodium vorhanden; reines Iridium bleibt längere Zeit hindurch fast farblos. Diese Reaction konnte auch von Eisen herrühren, was leicht durch Ferrocyankalium entschieden werden kann, zudem erfolgt beim Eisen der Niederschlag sogleich und seine Farbe ist dunkler. γ) Durch Salmiaklösung. Man versetzt die Lösung des Iridiumchloridsalzes mit seinem gleichen Volumen concentrirter Salmiaklösung, oder löst Salmiak in der Probeflüssigkeit; darauf läßt man das Ganze einige Stunden stehen. Erscheint die geklärte Flüssigkeit über dem Niederschlage farblos oder gelblich oder grünlich, so war kein Rhodium vorhanden, hat sie jedoch eine rosenrothe Farbe, so war Rhodium dabei. δ) Durch saures schwefelsaures Kali. Man glüht 1 Theil Iridiummetall mit 8 Theilen saurem schwefelsauren Kali in einem Platintiegel, löst die Schmelze in siedendem Wasser, filtrirt und thut Ammoniak hinzu; bleibt die Flüssigkeit farblos und klar, so war kein Rhodium vorhanden; eine hellgelbe Trübung zeigt Rhodium an. Auch hier kann Eisen die Rhodiumreaction turbiren, denn es zeigt eine ähnliche Reaction, welche jedoch durch die Reagentien des Eisens entdeckt werden kann.

e) Osmium. Die Gegenwart dieses Metalls läßt sich am besten nach Berzelius dadurch nachweisen, daß man etwas Iridium auf einem Platinplättchen in der Flamme einer Weingeistlampe hält, wobei das stärkere Leuchten des Antheils der Flamme, welcher dem Metalle zunächst sich befindet, die Gegenwart des Osmiums anzeigt.

3. Rhodium ist vorzugsweise auf Beimengung

a) von Iridium zu untersuchen, da es mit diesem Metalle isomorphe Salze bildet, welche in allen möglichen Verhältnissen zusammen krystallisiren können. Mit anderen Metallen könnte es nur dann verunreinigt vorkommen, wenn es nach den früher üblichen Methoden dargestellt würde. Das beste Reagens für Rhodium ist α) Ätzkali. Setzt man zu einer Rhodiumauflösung Ätzkalilösung, so muß beim Erhitzen der gelbe Niederschlag sich nicht verändern und die Flüssigkeit eine citronengelbe Farbe haben. Enthält das Rhodium geringe Beimengungen von Iridium, so wird der Niederschlag grünlich und die darüberstehende Flüssigkeit färbt sich grün, oder bei mehr Iridium blau. Diese Reaction ist außerordentlich fein und zeigt die geringste Spur des Iridiums an. β) Salmiaklösung. Man erhitzt die Rhodiumlösung einige Zeit mit Salpetersäure und setzt dann concentrirte Salmiaklösung hinzu; nach einiger Zeit setzt sich, wenn Iridium vorhanden war, ein schwarzes Pulver von Ammonium-Iridiumchlorid ab, das in einer weißen Porzellanschale sehr leicht wahrgenommen werden kann.

b) Mit Platin, das durch Jodkalium leicht erkannt werden kann, indem sich die Gegenwart desselben durch Bräunung der Lösung kundthut, während reines Rhodium nicht verändert wird.

c) Mit Blei, eine seltene Beimengung, welche ich jedoch in einigen Antheilen des zuerst krystallisirten Rhodiumsalzes angetroffen habe. Es wird sehr leicht durch Jodkalium als gelbes Jodblei nachgewiesen, nicht aber in dieser Verbindung durch Schwefelsäure, was sehr merkwürdig ist.

d) Mit Ruthenium. Diese Beimengung, welche wenig zu fürchten ist, kann durch Ätzammoniak und Kali auf ähnliche Weise wie das Iridium nachgewiesen werden. Thut man nämlich zu einer rutheniumhaltigen Lösung Ammoniak oder Kali, so scheidet sich beim Erhitzen nicht reines citronengelbes Rhodium-

sesquioxydulhydrat aus, sondern man erhält einen mißfarbigen, grünlich grauen Niederschlag; die darüber sich klärende Flüssigkeit ist nicht, wie bei der Verunreinigung mit Iridium, blau oder grün, sondern gelb. — (Unterschied der Iridiumbeimengung von der des Rutheniums). Setzt man ferner zu der Rhodiumlösung essigsaures Bleioxyd, so erhält man einen schmutzig violetten Niederschlag, wenn Ruthenium vorhanden ist, einen rosenrothen, wenn das Rhodium rein ist. Eine ähnliche Reaction zeigt indeß auch die Beimengung von Iridium, wenn gleich nicht so dunkelfarbig.

4. **Ruthenium.** Ruthenium könnte zufolge seiner Darstellungsweise nur mit Osmium und Iridium verunreinigt sein.

a) Osmium könnte nach der von Berzelius angewendeten Weise in dem Metall entdeckt werden durchs Erhitzen in der Flamme einer Weingeistlampe. In Lösungen ist folgende Reaction die einzige, welche ich zu diesem Zwecke habe auffinden können. Man vermischt die Rutheniumlösung mit einem Überschuß von Ammoniak, auf 1 Vol. Flüssigkeit 2 Vol. Ammoniak und erhitzt. Die Flüssigkeit nimmt ohne sich zu trüben eine braune Farbe an, und erst nach längerer Zeit scheidet sich etwas Oxyd aus, während die Lösung braun bleibt. Reines Ruthenium scheidet, auf diese Weise behandelt, Rutheniumsesquioxydulhydrat aus, indem die Flüssigkeit fast farblos wird und nur einen Strich ins Gelbliche zeigt.

b) Iridium in größeren Antheilen läßt sich auf die frühere, beim Iridium angegebene Weise entdecken. Geringe Antheile dieses Metalls sind nur schwer nachzuweisen, und ich kenne nur eine Reaction, welche längere Zeit erfordert, mittelst der die Gegenwart des Iridiums erkannt wird. Man vermischt die Rutheniumlösung mit einem Überschuß von Ammoniak und siedet die Flüssigkeit ungefähr 20 Minuten lang, dann läßt man das Ganze einige Zeit stehen. Nachdem die Flüssigkeit sich geklärt und 24 Stunden gestanden hat, nimmt sie eine violette oder blaue Färbung an, welche die Gegenwart des Iridiums unzweideutig anzeigt.

5. **Palladium** könnte nur mit Platin verunreinigt vorkommen, da das Platin unter gewissen Verhältnissen auch von Cyanquecksilber gefällt wird. Wenn man der Palladiumlösung eine concentrirte

Salmiaklösung hinzufügt, so wird sich bald Ammonium-Platinchlorid ausscheiden, wenn es Platin enthalten sollte.

6. Osmium. Beim Osmium hat man, seiner Darstellungsweise nach, am wenigsten Beimengungen zu fürchten; ich habe es stets rein erhalten und daher keine Veranlassung gehabt, Prüfungsweisen aufzusuchen, welche die Beimengungen anderer Metalle darthun.

In obiger Zusammenstellung sind nur die Verunreinigungen der Platinmetalle unter einander berücksichtigt worden, als der bisher wenig beachtete Theil der Chemie der Platinmetalle. Was die übrigen Beimengungen mit den gewöhnlichen Metallen anlangt, so kann die Prüfung nach den bekannten, hierauf bezüglichen Methoden bewerkstelligt werden. Es sind aber nur Chrom, Eisen und Kupfer, welche allenfalls als Beimengungen vorkommen könnten.

III.

Reactionen der reinen Platinmetalle.

Die Reactionen der Lösungen von Platinmetallen sind nicht in allen Fällen in den analytisch-chemischen Lehrbüchern richtig angegeben, weil man, wie ich voraussetzen muß, nicht immer mit reinem Material gearbeitet hat. Es können aber, wie man aus dem Beispiele des mit Ruthenium verunreinigten Iridiums gesehen hat, diese Verunreinigungen die ursprünglichen Reactionen der Metalle so modificiren, daß weder das eine noch das andere durch die gewöhnlichen Mittel erkannt werden kann. Es ist daher von großer Wichtigkeit, die Reactionen der reinen Metalle festzustellen und dann die Modificationen zu studiren, welche diese ursprünglichen Reactionen durch Beimengungen aus eben dieser Gruppe von Metallen erleiden. Nur auf diese Weise wird es möglich werden, aus dem Chaos von ungewöhnlichen Erscheinungen, welche sich bei genauerer Untersuchung der Platinrückstände uns darbieten, einen sicheren Ausweg zu finden und, im Fall noch neue Metalle darin verborgen sein sollten, diese zu entdecken. Ich werde daher hier die ganze Reactionsscale durchgehen, damit man sehen kann, in welchen Fällen meine Untersuchungen mit denen anderer Chemiker übereinstimmen und in welchen sie abweichen. Hierbei werde ich die Ordnung befolgen, welche von

H. Rose in seinem Lehrbuche der analytischen Chemie gewählt worden, jedoch einige weniger wichtige Reagentien, als die kohlensauren Alkalien, welche im Allgemeinen wie die reinen Basen wirken, ausschließen und dafür andere, wesentlichere, als Gerbsäure, Rhodankalium und essigsaures Bleioxyd einschalten.

Bei den Reactionen mit den Lösungen der Platinmetalle ist es durchaus unerläßlich, die Probeflüssigkeit nach Hinzufügung des Reagens nicht nur bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen, sondern auch bis zum Sieden zu erhitzen, denn manche Reagentien, welche bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht einwirken, geben in der Siedehitze die ausgezeichnetsten Reactionen, zumal die Verbindungen der Platinmetalle mit Chlor keineswegs so leicht zersetzbar sind, als die Chloride anderer Metalle; so sind sie durch Sauerstoffsäuren auf dem gewöhnlichen Wege kaum zu zersetzen, ja selbst Alkalien wirken nur sehr träge auf sie ein. Ich habe hier nur die Chloride der Platinmetalle der Untersuchung unterworfen, weil nur sie für die Praxis von Wichtigkeit sind, da man diese Metalle beim Aufschließen stets in Form von Chloriden erhält. Die wenigen bisher bekannten Sauerstoffsalze haben für die Anwendung ein nur untergeordnetes Interesse.

Rhodium.

Zu den Versuchen wurden zwei Salze, das Natrium-Rhodiumsesquichlorür = Rh_2Cl_3, 3 NaCl, 24 HO und das Ammoniumsalz Rh_2Cl_3, 3 NH_4Cl, 3 HO verwendet.

Die Lösung hat eine dunkel himbeerrothe, ins Violette spielende Farbe, beim Erhitzen verändert sich die Farbe und geht etwas ins Bräunliche über. Diese Erscheinung wird beim Artikel „Rhodium" näher erörtert werden.

1. Einwirkung der Alkalien. a) Kali. Fügt man zu einer ziemlich concentrirten Lösung jener Salze nur sehr wenig Kalilösung, so entsteht erst nach einiger Zeit ein krystallinischer kirschrother Niederschlag, der ein Gemenge von Rhodiumsesquioxydulhydrat und Kalium-Rhodiumsesquichlorür = $Rh_2Cl_3 + 2 KCl + 2 HO$ ist. Nach längerem Stehen, oder sogleich beim Erhitzen wird die Flüssigkeit gelb und es scheidet sich citronengelbes Sesquioxydulhydrat aus. In der Lösung bleibt noch viel Rhodium, weil jenes Oxyd in Kali löslich ist. Thut man zu der Rhodiumlösung plötzlich einen großen

Überschuß von Kalilösung, so entsteht keine Fällung, die rothe Flüssigkeit färbt sich nach und nach citronengelb, bleibt durchsichtig und scheidet, selbst beim Erhitzen, nichts aus. Leitet man Chlor in diese Lösung, so fällt ein schwarzgrünes Oxydhydrat des Rhodiums heraus, das die Eigenschaften eines Hyperoxydes besitzt, sich mit chromgrüner Farbe in Salzsäure löst und beim Erhitzen unter Chlorentwickelung in das gewöhnliche rothe Sesquichlorür übergeht. Thut man zu einer Rhodiumlösung überschüssiges Kali, so daß Alles gelöst bleibt, und tröpfelt man einige Tropfen Alkohol hinzu, so wird bei gewöhnlicher Temperatur ein schwarzer Niederschlag gebildet, der noch nicht untersucht ist, der jedoch reducirtes Rhodium zu sein scheint. Diese Reaction ist für das Rhodium charakteristisch, denn obgleich auch einige andere Platinmetalle bei ähnlicher Behandlungsweise diese Reaction zeigen, so geschieht es doch nur beim Erhitzen. Dieses Verhalten des Rhodiums zum Ätzkali erkennt man nicht wieder, wenn man die Angaben anderer Chemiker liest. Aus jenen Angaben geht deutlich hervor, daß man iridiumhaltiges Rhodium unter Händen hatte. Aber auch ein solches giebt eine ziemlich gute Rhodiumreaction, wenn man nur sehr wenig Kali hinzufügt und ohne zu erwärmen einige Zeit stehen läßt. Der Niederschlag ist zwar nicht so schön citronengelb, wie beim reinen Rhodium, jedoch als Rhodiumoxyd zu erkennen.

b) Ammoniak. Die Erscheinungen sind die nämlichen wie beim Kali, nur fällt kein Ammoniumsalz heraus, sondern die rothe Flüssigkeit trübt sich nach einiger Zeit, wird darauf citronengelb und es scheidet sich ebenfalls Sesquioxydulhydrat aus. Berzelius hat diesen Niederschlag für eine Verbindung jenes Oxydes mit Ammoniak gehalten, was nicht geschehen wäre, wenn er ihn analysirt hätte. Er ist nichts Anderes, als das Sesquioxydulhydrat, dem geringe Antheile von Rhodiumsesquichlorür-Ammoniak beigemengt sind, wie ich mich durch mehrere Analysen überzeugt habe. Das Rhodiumsesquioxydul-Ammoniak ist eine in Wasser lösliche starke Base, welche ich auf eine später anzuführende Weise dargestellt habe. Die Flüssigkeit, aus welcher durch Ammoniak das Rhodiumoxyd gefällt worden, ist stark gelb gefärbt und enthält noch viel Rhodium gelöst, in Form von Rhodiumsesquichlorür-Ammoniak, oder, was wahrscheinlicher ist, als Rhodiumsesquioxydul-Ammoniak, das eine starke Base ist und beim Erhitzen Salmiak, unter Entwickelung von Ammoniak, zersetzt, indem es in die Chlorverbindung oder in das Sesquichlorür-Ammoniak

übergeht. Daher kommt es, daß, wenn man die Flüssigkeit bis zur Trockene abraucht, eine Salzmasse erhalten wird, aus der Wasser Salmiak auszieht, während das schwerlösliche, citronengelbe, krystallische Rhodiumsesquichlorür-Ammoniak = $Rh_2Cl_3 + 5 NH_3$ zurückbleibt. Die Wirkungsweise des Ammoniaks auf das Rhodiumsalz wird also folgende sein: es fällt das Rhodium wie andere Metalle aus ihren Chlorverbindungen, indem sich Chlorammonium bildet; das gebildete Oxyd fällt theils heraus, theils verbindet es sich mit einem Plus von Ammoniak zu einer Base, welche später auf das Chlorammonium, wie oben angeführt ist, einwirkt und zuletzt als schwerlösliche Verbindung sich ausscheidet. Diese Schwerlöslichkeit spricht für die aufgestellte Ansicht, denn wenn sich das Ammoniak direct mit dem Rhodiumsesquichlorür verbunden hätte, so müßte es, dieser Schwerlöslichkeit wegen, gleich anfangs bei der Reaction herausfallen. Diese Reaction des Ammoniaks auf das Rhodiumsesquichlorür ist gewissermaßen der Grundtypus der Wirkungsweise jenes Reagens auf die Chloride der übrigen Platinmetalle, auf das Platinchlorür und Chlorid, auf das Palladiumchlorür, Iridiumchlorür und Sesquichlorür, und wahrscheinlich auch auf die Chlorverbindungen des Rutheniums und Osmiums. Werden diese Chlorid-Ammoniake mit Silberoxyd digerirt, so erhält man die Basen in Lösung. Aus den niederen Chlorverbindungen mit Ammoniak wird man durch directe Behandlung mit Chlor die höheren Metallchlorid-Ammoniake darstellen können und aus diesen mit Silberoxyd die entsprechenden Basen.

Thut man viel Ammoniak zu verdünnter Rhodiumlösung, so wird fast Alles gelöst und eine nur geringe Trübung deutet die Bildung eines Niederschlages an. Diese Lösung geht beim Abdampfen gänzlich in Rhodiumsesquichlorür-Ammoniak über. Wird zu einer Lösung des Rhodiumsalzes in Ammoniak-Alkohol hinzugethan, so erfolgt keine Reduction, weder beim Erhitzen noch bei gewöhnlicher Temperatur.

2. Borax und phosphorsaures Natron schließen sich in ihrer Wirkungsweise auf Rhodiumsalze dem Kali an, bei gewöhnlicher Temperatur fällen sie zwar das Oxyd erst nach längerer Zeit, allein beim Erhitzen sogleich. Sie lösen aber die Niederschläge, welche Spuren der Säuren von den Salzen enthalten, nicht auf. Borax ist das beste Fällungsmittel für Rhodium, indem

Alles herausgefällt wird. Diese Salze wirken höchst wahrscheinlich dadurch, daß, während sie in saure Salze zerfallen, der freigewordene Antheil des Natrons wie Kali wirkt.

3. Salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxydul, sowie essigsaures Bleioxyd reagiren auf ähnliche Weise; es entstehen rosenrothe Niederschläge, in welchen das Alkalimetall der Doppelsalze des Rhodiums durch jene Metalle ersetzt ist. Wir erhalten also folgende Verbindungen:

$$Rh_2Cl_3, 3\,AgCl.$$
$$Rh_2Cl_3, 3\,Hg_2Cl.$$
$$Rh_2Cl_3, 3\,PbCl.$$

Zwar sind diese Niederschläge noch nicht analysirt, allein es unterliegt gar keinem Zweifel, daß sie so zusammengesetzt sind, denn das ähnlich zusammengesetzte Iridiumsesquichlorürsalz, welches mit dem Rhodiumsalze isomorph ist und sich eben so verhält, giebt Verbindungen der Art, welche, analysirt, jene Zusammensetzung gezeigt haben.

4. Jodkalium ändert die rothe Farbe in gelb um, indem die Lösung weniger tingirt erscheint, erst nach längerer Zeit, nach Stunden, dunkelt die Flüssigkeit nach und nach Verlauf eines Tages ist schwarzbraunes Rhodiumsesquijodür herausgefallen. Beim Erhitzen erfolgt die Bildung dieser Verbindung sogleich.

5. Ferrocyankalium und Ferridcyankalium wirken auf ähnliche Weise, indem sie anfangs keine Veränderung hervorbringen, nach einiger Zeit verwandelt sich die rothe Farbe in eine gelbbraune; beim Erhitzen entsteht dunklere grünbraune Färbung.

6. Schwefelcyankalium färbt die Lösung saffrangelb; sonst erfolgt, selbst beim Sieden, keine Veränderung.

7. Ameisensaures Natron entfärbt anfangs die Lösung, beim Erhitzen wird das Rhodium leicht reducirt.

8. Schwefelsaures Eisenoxydul reducirt nicht beim Erhitzen das Rhodium, färbt nur die Flüssigkeit gelb.

9. Gerbsäure, mit Rhodiumlösung erhitzt, giebt keine bemerkbare Reaction.

10. Schwefelhydrogen. Vermischt man die Lösung des Rhodiumsalzes mit ihrem doppelten Volumen Schwefelhydrogenwasser, so verwandelt sich die rothe Farbe anfangs in bräunlichgelb; erst nach längerer Zeit (12 Stunden) scheidet sich etwas Schwefel-

rhodium aus. Erhitzt man aber die Flüssigkeit, so fällt sogleich das meiste Rhodium als schwarzes R_2S_3 heraus. Die Flüssigkeit hat eine schwach gelbliche Farbe. Leitet man Schwefelhydrogen als Gas in eine Rhodiumlösung, so erfolgt erst nach längerer Zeit Trübung und Fällung von Schwefelrhodium.

11. Schwefelammonium, das schon gelb geworden ist, giebt anfangs keinen Niederschlag, dann entfärbt sich die Flüssigkeit, hierauf zeigt sich eine gelbe Trübung und später fällt braunrothes Schwefelmetall heraus. Beim Erhitzen fällt sogleich dieser rothbraune Niederschlag aus der Lösung.

12. Beim glühenden Schmelzen des Rhodiummetalls mit saurem schwefelsauren Kali erhält man eine Masse, die heiß dunkelpurpurroth ist, beim Erkalten aber hellgelb wird. Aus dieser Lösung fällt Ätzammoniak fast alles Rhodium als hellgelbes Sesquioxydulhydrat. — Das Aufschließen des Rhodiums auf diese Weise ist umständlich und erfordert eine Unzahl von Schmelzungen, bis Alles gelöst wird.

13. Beim glühenden Schmelzen mit Kali und Salpeter verwandelt sich das Rhodium in ein kaffeebraunes Oxyd, das, mit Säuren behandelt, sich nicht verändert und in ihnen unlöslich ist. Auch Alkalien wirken nicht darauf.

14. Mit Phosphorsalz vor dem Löthrohre geprüft, giebt das Rhodium eine farblose Perle, in welcher ein weißes Metallskelett wahrzunehmen ist. Bei dieser Gelegenheit muß ich, um nicht bei den andern Metallen wieder auf diese Probe zurückzukommen, bemerken, daß alle Platinmetalle sich auf diese Weise verhalten und keine gefärbten Gläser geben.

Iridium.

Zu den Versuchen wurde Natrium-Iridiumsesquichlorür = Ir_2Cl_3, 3 NaCl, 24 HO, dessen Darstellungsweise später angegeben wird, mit Salpetersäure in das Chloridsalz übergeführt, um concentrirtere Lösungen zu erhalten, da das Kaliumsalz sehr schwer löslich ist. Die Abweichungen, welche ich im Verhalten des Iridiums den älteren Angaben gegenüber gefunden habe, sind von mir schon früher mitgetheilt worden. Wenn ich daher das schon Gesagte hier

wiederhole, so geschieht es der Vollständigkeit wegen und in der Absicht, meine früheren Angaben zu ergänzen. Die Lösung jenes Salzes hat eine tief braunrothe Farbe; im verdünnten Zustande ist sie gelb.

1. Einwirkung der Alkalien. a) Ätzkali. Diese Einwirkung ist beim Iridium eine ganz eigenthümliche, von der allgemeinen Regel abweichende, nämlich eine Reduction des braunen Chlorids in das olivengrüne Sesquichlorür, unter Bildung von unterchlorigsaurem Kali. Hierdurch wird die bisher räthselhafte Entfärbung des Iridiums bei Einwirkung von Alkalien erklärt. Wenn man zu einer concentrirten Iridiumchloridlösung Ätzkali im Überschuß hinzugießt, so entsteht anfangs ein dunkelkirschrother, krystallinischer Niederschlag von sehr fein zertheiltem Kalium-Iridiumchlorid, welcher sich jedoch später mit olivengrüner Farbe auflöst, ohne einen braunen Rest zurückzulassen (in Rose's analytischer Chemie ist von einem solchen Niederschlage die Rede; er kann aber nur von Verunreinigungen herrühren). Die Flüssigkeit wird beim Erhitzen heller, fast farblos, nimmt hierauf eine rosenrothe, violette Farbe an und endlich fällt unter Sauerstoff-Absorption blaues Iridiumoxydhydrat heraus. Thut man zu einer mit Kali entfärbten Iridiumlösung einige Tropfen Alkohol, so bleibt sie bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, beim Erhitzen aber fällt sogleich alles Iridium als schwarzer Niederschlag heraus.

b) Ammoniak bringt ähnliche Erscheinuugen in der Iridiumlösung hervor als das Kali, nur mit dem Unterschiede, daß hier kein unterchlorigsaures Salz gebildet wird und daß der Zersetzungsact ein complicirterer ist. Auch hier tritt der nämliche Farbenwechsel und Sauerstoffabsorption, so wie Abscheidung des blauen Oxyds auf, allein in der Flüssigkeit hat sich, wie beim Rhodium, eine Verbindung von Iridiumsesquioxydul mit Ammoniak gebildet, welche eine starke Base ist, deren Chlorverbindung jedoch aus dieser Lösung durch Abdampfen nicht gewonnen werden kann, weil sich derselben Iridiumoxydhydrat beimengt. Auf eine andere Weise, welche beim Artikel: „Platinbasen", näher erörtert werden wird, habe ich aus dem Iridiumsesquichlorür die Ammoniakverbindung $Ir_2Cl_3 + 5\,NH_3$ und aus dieser die Base $Ir_2O_3 + 5\,NH_3$ dargestellt.

2. Borax und phosphorsaures Natron wirken wie Kali; es entsteht Entfärbung, aber bei gewöhnlicher Tem-

peratur keine Fällung; erst nach längerem Sieden färbt sich die Lösung blau und endlich fällt auch blaues Iridiumoxyd heraus, das Antheile jener Säuren enthält, aus welchen die Salze bestehen. Durch dieses Verhalten kann der Borax als Trennungsmittel des Rhodiums vom Iridium benutzt werden, und ist auch von mir früher angewendet worden, aber meine neue Methode macht alle übrigen überflüssig.

3. Salpetersaures Silberoxyd. Diese merkwürdige, für das Iridium besonders charakteristische Reaction habe ich in einer früheren Mittheilung genau angegeben und die dabei auftretenden Erscheinungen zu erläutern gesucht. Es entsteht nämlich in der Iridiumlösung durch dieses Reagens ein dunkelblauer Niederschlag, welcher sich rasch entfärbt und dann folgende Zusammensetzung hat: Ir_2Cl_3, 3 AgCl.

4. Salpetersaures Quecksilberoxydul. Es entsteht durch dieses Reagens ein hellochergelber (nicht brauner) Niederschlag, welcher aus Ir_2Cl_3, 3 Hg_2Cl besteht. In der olivengrünen Sesquichlorürlösung entsteht ein ganz gleicher Niederschlag.

5. Essigsaures Bleioxyd erzeugt eine graubräunliche Fällung, in welcher alles Iridium enthalten ist; wahrscheinlich besteht diese Verbindung aus $Ir_2Cl_3 + 3 PbCl$.

6. Jodkalium entfärbt anfangs die Lösung; erst nach längerer Zeit wird die Flüssigkeit dunkler und nach 24 Stunden scheidet sich Iridiumjodid ab. Beim Erhitzen bildet sich diese Verbindung sogleich.

7. Ferrocyankalium entfärbt die Iridiumlösung. Beim Erhitzen entsteht eine gelblichweiße Trübung.

8. Ferridcyankalium bringt keine Veränderung hervor; beim Erhitzen nimmt die Lösung, ohne einen Niederschlag zu bilden, eine gelbgrüne Farbe an.

9. Quecksilbercyanid bringt anfangs keine Farbenveränderung hervor, erst beim Erhitzen erfolgt Entfärbung.

10. Schwefelcyankalium verändert die Lösung nicht.

11. Gerbsäure reducirt sehr rasch die Chloridlösung zu Sesquichlorür, weiter erfolgt selbst beim Erhitzen keine Veränderung.

12. Ameisensaures Natron reducirt das Iridium beim Erhitzen.

13. Schwefelsaures Eisenoxydul entfärbt beim Erhitzen die Lösung, ohne das Metall zu reduciren.

14. Schwefelhydrogen entfärbt sogleich die Iridiumchloridlösung, indem sie in Iridiumsesquichlorür, unter Abscheidung von Schwefel, übergeführt wird. Es ist das beste Reductionsmittel. Kocht man die Lösung, so scheidet sich kein Schwefeliridium aus, erst nach längerer Zeit fällt etwas von dieser Verbindung heraus. Dieses Verhalten ist charakteristisch für das Iridium, es findet sein Analogon in dem Verhalten des Rutheniums, das ebenfalls, aber von Sesquichlorür zu Chlorür, reducirt wird. Die Chloride der übrigen Platinmetalle werden aber dadurch nicht in niedere Chlorverbindungen übergeführt, sondern geradezu, wenn gleich schwierig, als Schwefelmetalle gefällt.

15. Schwefelammonium verhält sich wie das Schwefelhydrogen, mit dem Unterschiede, daß sich beim Erhitzen eine hellbraune Trübung und ein ähnlicher Niederschlag erzeugt; zwar löst sich gefälltes Schwefeliridium in Schwefelammonium auf, aber beim Erhitzen zeigt sich stets dieser Niederschlag.

16. Iridium mit Kali und Salpeter, in der Glühhitze geschmolzen, giebt eine schwarze Masse, welche, nach dem Erkalten in Wasser gelöst, eine blaue Flüssigkeit giebt. Nicht immer gelingt diese Reaction. Man muß viel Kali und nicht zu viel Salpeter nehmen, denn das blaue basisch iridiumsaure Kali ist in Salpeterlösung unlöslich. Die blaue Reaction tritt aber immer hervor, wenn man den unlöslichen Rest mit Salpetersäure übergießt und erhitzt.

Schmelzendes saures schwefelsaures Kali löst das Iridium nicht auf.

Osmium.

Kalium-Osmiumchloridlösung, hell citronengelb von Farbe, ins Grünliche spielend, ist von allen Lösungen der Platinmetalle am wenigsten tingirt.

Da das Osmium unter allen Platinmetallen am leichtesten rein dargestellt werden kann, so sollte man meinen, daß hier keine Abweichungen in den Reactionen stattfinden können, dessen ungeachtet

haben sich in meinen Versuchen, im Vergleich mit den Angaben in H. Rose's analytischer Chemie, einige Differenzen herausgestellt. Da man von einem so exacten Chemiker wie H. Rose, welcher die Reactionen gewiß oft durchgemacht hat, nicht voraussetzen kann, daß er sich geirrt, oder mit unreinem Material gearbeitet habe, so weiß ich mir über diesen Umstand keinen Aufschluß zu geben, denn auch ich habe ein vollkommen reines, in großen Oktaëdern krystallisirtes Osmiumsalz zu meinen Versuchen angewendet, das aus ganz reiner Osmiumsäure dargestellt worden war.

Reactionen

nach meinen Versuchen:	nach H. Rose:
1. Einwirkung der Alkalien. a) Ätzkali. Setzt man zu einer möglichst concentrirten Osmiumlösung Ätzkali, so trübt sich die Flüssigkeit und es fällt gelbbraunes Kaliumosmiumchlorid heraus, weil dieses Salz schwerer löslich in Kalilösung als in Wasser ist, und von Kali nicht sogleich zersetzt wird. Beim Erhitzen beginnt die Lösung und Zersetzung des Salzes, die Flüssigkeit wird klar und farblos, dann aber blau und plötzlich fällt schwarzes Osmiumoxydhydrat heraus. Übergießt man die Osmiumlösung mit einem großen Überschuß von Kalilösung, so tritt auch hier Trübung durch Ausscheidung des Osmiumsalzes ein und beim Erhitzen verhält sich diese Lösung wie die frühere, doch sieht man hier, daß das sich ausscheidende Oxyd, weil es sich hier in einer großen Menge Flüssigkeit vertheilt, eine blaue Farbe hat. Setzt man zu einer solchen Lösung des Osmiumsalzes in Kalilauge einige Tropfen Alkohol, so erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur keine Reduction.	Diese Reactionen stimmen mit denen von R. angegebenen gut überein.
b) Ammoniak. Setzt man einige Tropfen Ammoniak zu einer Osmiumlösung, so erfolgt keine Reaction, beim Erhitzen aber fällt sogleich schwarzes Oxyd heraus, während ein Antheil gelöst bleibt.	Ebenfalls übereinstimmend mit R.

Thut man viel Ammoniak auf einmal zu der Osmiumlösung, so bleibt die Flüssigkeit unverändert durchsichtig, nach einiger Zeit jedoch erscheint eine weiße Trübung. Erhitzt man nun, so färbt sich die Flüssigkeit etwas dunkler und es fällt ein schmutzig weißgelbes Präcipitat heraus, das wahrscheinlich eine Verbindung von Osmiumchlorid mit Ammoniak ist, aus dem sich eine Osmiumbase wird darstellen lassen.

2. Borax und phosphorsaures Natron wirken auf gleiche Weise, anfangs erfolgt keine Reaction, erst nach einiger Zeit scheidet sich Osmiumoxyd aus; beim Erhitzen erfolgt die Reaction sogleich.

Eben so bei R.

3. Salpetersaures Silberoxyd giebt einen dunkelolivengrünen Niederschlag, der alles Osmium enthält, denn die geklärte Flüssigkeit ist farblos. Setzt man Ammoniak hinzu, so löst sich Chlorsilber auf, während ein ziegelrother krystallinischer Niederschlag herausfällt. (Höchst wahrscheinlich fein zertheiltes Ammonium-Osmiumchlorid.)

Nach H. R. ein schwarzer Niederschlag, der durch Ammoniak röthlich braun wird, durch Salpetersäure aber die frühere schw. Farbe annimmt.

4. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen hellbraunröthlichen Niederschlag, der ebenfalls alles Osmium enthält.

Nach H. R. gelblich weißer Niederschl.

5. Jodkalium färbt die Lösung schnell dunkler, und nimmt später, ohne einen Niederschlag zu bilden, eine tief purpurrothe Farbe an, die sich auch beim Erhitzen nicht verändert. Diese Reaction ist für das Osmium sehr charakteristisch.

Nach H. R. anfangs keine Reaction, dann schw. Niederschlag u. blaue Färbung.

In diesen drei Reactionen sind die Hauptunterschiede meiner und Rose's Angaben inbegriffen; die übrigen stimmen mehr oder weniger überein.

6. Essigsaures Bleioxyd giebt gar keine Reaction. Dieser Versuch ist von Wichtigkeit, weil er ein sicheres Kriterium für die

Reinheit meines Präparats abgiebt, denn alle übrigen Platinmetalle, mit Ausnahme des Platins, geben mit diesem Reagens starke Niederschläge.

7. Ferrocyankalium bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaction, beim Erhitzen zuerst chromgrüne, dann dunkelblaue Färbung, wie auf Eisensalze.

Wie bei H. R., nur hat er die blaue Färbung nicht bemerkt.

8. Ferridcyankalium giebt anfangs ebenfalls keine Reaction, beim Erhitzen dunkelgrüne Färbung.

Eben so bei H. R.

9. Quecksilbercyanid bewirkt anfangs keine Veränderung, beim Erhitzen entsteht eine grüne Farbe und endlich ein schwarzer Niederschlag.

Mit Ausnahme des schwarzen Niederschlags eben so bei H. R.

10. Schwefelcyankalium färbt die Lösung nur etwas dunkler.

11. Gerbsäure reagirt anfangs nicht; beim Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit dunkelblau (sehr charakteristisch, denn außer dem Ruthenium wirkt diese Säure auf kein Platinmetall).

R. hat diesen Versuch nicht gemacht.

12. Ameisensaures Natron reducirt das Metall beim Erhitzen.

Eben so bei H. R.

13. Schwefelsaures Eisenoxydul bewirkt Entfärbung und bei starkem Erhitzen Reduction, jedoch schwierig.

Keine Reduction nach H. R.

14. Schwefelhydrogen bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur anfänglich keine Veränderung, erst später tritt Bräunung und Abscheidung von Schwefelosmium ein. Beim Erhitzen fällt sogleich viel schwarzes Schwefelmetall heraus. In der Flüssigkeit ist noch Osmium als Chlorid gelöst; auch dieses läßt sich nach dem Behandeln mit mehr HS und Erhitzen weiter zersetzen, allein die gänzliche Ausfällung ist sehr schwer zu erreichen. Man sieht, daß das HS sich zum Osmiumchloride anders als gegen

Eben so bei H. R.

das Iridiumchlorid verhält, welches zu Sesquichlorür reducirt wird.

15. Schwefelammonium bewirkt eine nur geringe Trübung beim Dunklerfärben der Flüssigkeit, beim Erhitzen fällt Schwefelosmium heraus, das sich in Schwefelammonium wenig löst, doch enthält die Flüssigkeit stets Osmium in Lösung.

Bei großem Überschuß von Schwefelammonium erfolgt anfangs keine Fällung, nur stärkere Färbung, nach und nach fällt Schwefelmetall heraus; die Flüssigkeit bleibt aber stärker tingirt, als beim frühern Versuche.

Schmilzt man Osmium mit Salpeter und Kali in einem Platinlöffelchen vor der Glasbläserlampe, so erhält man eine schwarze, ins Röthliche spielende Schmelze, welche beim Erkalten fast farblos wird; löst man sie hierauf in Wasser, so erhält man eine rothbräunliche Lösung, welche osmigsaures und osmiumsaures Kali enthält.

Ruthenium.

Über die Reactionen des Rutheniums habe ich schon früher Mittheilungen gemacht; hier will ich der Vollständigkeit wegen das Gesagte wiederholen und noch einige Reactionen hinzufügen, welche sehr charakteristisch sind. Zu diesen Reactionen wurde die Lösung des Kalium-Rutheniumsesquichlorürs = $Ru_2Cl_3 + 2\,KCl$ verwendet, welche die Farbe der Tinctura opii crocata hat und von der Lösung des Palladiumchlorürs in der Farbe nicht zu unterscheiden ist.

1. Einwirkung der Alkalien. a) Ätzkali fällt das Ruthenium vollständig als schwarzen Niederschlag, obgleich die darüber stehende Flüssigkeit eine grüne Farbe hat; filtrirt man nämlich, so läuft die Flüssigkeit farblos durch und enthält kein Ruthenium gelöst. Im fein zertheilten Zustande muß daher das Rutheniumsesquioxydulhydrat eine grüne Farbe haben. b) Ammoniak verhält sich wie Kali, nur bleibt dabei ein Antheil Ruthenium gelöst. Versetzt man die Rutheniumlösung mit einem großen Überschuß von Ammoniak, so löst sich Alles mit grünlich brauner Farbe; beim Erhitzen fällt das Oxyd heraus, allein die gelb gefärbte Flüssigkeit enthält noch viel Ruthen gelöst, denn setzt man zu dieser Schwefelammonium, so erfolgt gar keine Fällung, aber beim Hinzugießen von Salzsäure fällt braunes Schwefelruthen heraus.

2. Borax und phosphorsaures Natron fällen Ruthenoxyd beim Erhitzen, das letztere Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur.

3. Salpetersaures Silberoxyd giebt eine schwarze Fällung, welche sich nach und nach entfärbt, indem die Flüssigkeit rosenroth wird. Ammoniak löst das gefällte Chlorsilber und fällt schwarzes Rutheniumoxyd heraus.

4. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen rosenrothen Niederschlag, während die geklärte Flüssigkeit eine bräunliche Farbe hat.

5. Essigsaures Bleioxyd giebt einen tief purpurrothen, in's Schwärzliche sich ziehenden Niederschlag, auf dem die geklärte Flüssigkeit rosenroth gefärbt ist. Diese Reaction ist sehr charakteristisch.

Aus diesen Reactionen geht hervor, daß das Ruthenium mit diesen drei Fällungsmitteln behandelt, sich nicht wie die übrigen Platinmetalle verhält, welche vollständig gefällt werden, während stets ein Antheil Ruthen hier in Lösung bleibt.

6. Jodkalium bringt anfangs keine Veränderung hervor, erst nach einiger Zeit, oder beim Erhitzen fällt schwarzes Rutheniumsesquijodür = Ru_2J_3, das analysirt worden, heraus.

7. Ferrocyankalium entfärbt anfangs die Lösung, wird beim Erhitzen chromgrün.

8. Ferridcyankalium giebt rothbraune Färbung.

9. Quecksilbercyanid. Anfangs erfolgt keine Reaction, erst nach einigen Stunden färbt sich die Flüssigkeit chromgrün und nach 24 Stunden blau. Ein Gehalt von Iridium macht diese Reaction intensiver. Kocht man die Lösung sogleich, nachdem das Reagens hinzugefügt worden, so entsteht die blaue Reaction nicht, sondern es erfolgt ein schwarzer Niederschlag.

10. Schwefelcyankalium. Anfangs erfolgt keine Reaction, dann Röthung und Übergang in eine tief purpurrothe Färbung, beim Erhitzen geht diese Farbe in das prachtvollste Violett über. Diese Reaction ist eine der ausgezeichnetsten für das Ruthenium, denn das Rhodankalium reagirt auf die übrigen Platinmetalle fast gar nicht; sehr schade ist es, daß diese schöne Reaction nicht eintritt, wenn das Ruthen mit andern Platinmetallen vermischt ist, im entgegengesetzten Falle hätte man ein gutes Mittel, das Ruthen in

seinen Gemengen mit jenen Metallen leicht zu entdecken. Nur wenn sehr viel Ruthen, etwa $1/3$ oder $1/2$ des Ganzen vorkommt, tritt diese Reaction ein.

11. Gerbsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, beim Erhitzen nehmen verdünnte Lösungen eine blaugrüne Farbe an.

12. Ameisensaures Natron und schwefelsaures Eisenoxydul entfärben beim Erhitzen die Rutheniumlösung, aber sie reduciren das Metall nicht.

13. Metallisches Zink färbt die Lösung indigoblau, dann wird Ruthenium herausgefällt und die Flüssigkeit wird farblos.

14. Schwefelhydrogen. Leitet man das Gas in concentrirte Lösungen des Rutheniumsesquichlorürs, so erfolgt anfangs keine Einwirkung, erst nach einiger Zeit scheidet sich hellfarbenes Schwefelruthen (wahrscheinlich ein Gemenge von Schwefel und schwarzbraunem Schwefelruthen) aus, welches im Verlauf der Operation immer dunkler wird, während die Lösung eine tief blaue Farbe annimmt. Mit Schwefelwasserstoffwasser kann diese Reaction nicht deutlich wahrgenommen werden, da dadurch die Lösung zu verdünnt wird. Nach einigen Stunden fällt zwar auch schwarzbraunes Schwefelruthen heraus, aber die geklärte Flüssigkeit hat nur einen schwachen Strich in's Bläuliche.

15. Schwefelammonium fällt sogleich das Ruthen als Schwefelmetall, es bleibt aber noch ein Antheil in der Lösung.

16. Mit Kali und Salpeter geglüht, erhält man eine schwarzgrüne Masse, welche sich in Wasser mit orangengelber Farbe löst und mit Salpetersäure einen schwarzen Niederschlag bildet.

17. Läßt man die Lösung des Kalium-Rutheniumsesquichlorürs in Wasser einige Zeit stehen, so trübt sich die Flüssigkeit, wird schwarz und es scheidet sich ein schwarzes Oxychlorür aus. Diese Zersetzung erfolgt sogleich, wenn man die Lösung erhitzt.

Palladium.

Es wurde dazu die reine Chlorürlösung benutzt, die gleich dem Rutheniumsesquichlorür einen stiptischen Geschmack und eine pomeranzengelbbraune Farbe hat, so daß diese Lösung von der des Rutheniums in dieser Beziehung nicht unterschieden werden kann.

1. Einwirkung der Alkalien. a) Kali fällt ein braunes Oxydulhydrat, welches sich im Überschuß des Fällungsmittels löst, beim Erhitzen aber wieder herausfällt.

b) Ammoniak bewirkt im Überschuß hinzugefügt keine Fällung, sondern es bildet sich eine farblose Flüssigkeit, welche, mit Salzsäure gesättigt, einen gelben Niederschlag von Palladiumchlorür-Ammoniak giebt. Wenig Ammoniak erzeugt einen krystallinischen Niederschlag des fleischrothen Chlorür-Ammoniaks, welcher sich in Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit löst.

2. Borax und phosphorsaures Natron wirken wie Kali, es entsteht anfangs zwar keine Reaction, allein nach einiger Zeit fällt gelbbraunes Oxydulhydrat heraus. Erhitzt man die Lösung, so fällt alles Palladium in gelatinösem Zustande als Oxydulhydrat heraus, doch ist der Niederschlag in einem Überschuß des Fällungsmittels nicht löslich. Borax ist das beste Fällungsmittel für Palladium.

3. Salpetersaures Silberoxyd giebt einen weißgelblichen Niederschlag.

4. Salpetersaures Quecksilberoxydul eine schwarzgraue Fällung.

5. Essigsaures Bleioxyd giebt einen gelblichen Niederschlag, welcher im Überschuß des Fällungsmittels löslich ist.

6. Jodkalium wirkt auf das Palladium am entschiedensten, denn keins der Platinmetalle wird so leicht als dieses dadurch als schwarzes Palladiumjodür gefällt.

7. Ferrocyankalium. Von diesem Reagens nimmt die Palladiumlösung eine chromgrüne Farbe an, beim Erhitzen gesteht das Ganze zu einem dunkelgrünen festen Magma.

8. Ferridcyankalium färbt die Lösung dunklerbraun; beim Erhitzen gesteht das Ganze zu einer dunkelbraunen festen Gallerte.

9. Quecksilbercyanid giebt den bekannten gelblichweißen schleimigen Niederschlag des Palladiumcyanürs, welches in Säuren und Ammoniak leicht löslich ist.

10. Rhodankalium bringt fast gar keine Reaction hervor, selbst nicht beim Erhitzen.

11. Gerbsäure bewirkt keine Veränderung.

12. Ameisensaures Natron reducirt beim Erhitzen das Palladium außerordentlich leicht.

13. Schwefelsaures Eisenoxydul reducirt das Palladiumchlorür, jedoch erst bei längerem Kochen.

14. Schwefelhydrogen fällt das Palladium sogleich als Schwefelpalladium. Unter allen Platinmetallen wird das Palladium am leichtesten und vollständigsten vom HS gefällt, was für die Analyse von großer Wichtigkeit ist.

15. Schwefelammonium giebt einen schwarzen Niederschlag von Schwefelpalladium.

16. Mit saurem schwefelsauren Kali im glühenden Fluß erhalten, löst sich das Palladium wie das Rhodium auf, das in der Hitze eine rothe, beim Erkalten gelbe Masse bildet.

Platin.

Die Reactionen des Platins sind am richtigsten festgestellt, dessenungeachtet habe ich noch Einiges hinzuzufügen, was für die Charakteristik desselben nicht ohne Werth ist.

1. Einwirkung der Alkalien. a) Kali. In concentrirten Lösungen des Platinchlorids bringt Kali einen gelben Niederschlag von Kalium-Platinchlorid hervor, welcher in einem Überschuß des Fällungsmittels, besonders beim Erhitzen, wenngleich schwer löslich ist. Nach längerem Sieden scheidet sich etwas gelbbraunes kalihaltiges Platinoxydhydrat aus. Setzt man zu einer in Kali gelösten Platinlösung einige Tropfen Alkohol, so verändert sich die Flüssigkeit weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Sieden, erst nach längerem Stehen, nach dem Sieden, scheidet sich sehr wenig reducirtes Platin aus. Dieses Verhalten ist charakteristisch, denn alle übrigen Platinmetalle werden dabei gefällt, wenn sie erhitzt werden.

b) Ammoniak. Über die Einwirkung des Ammoniaks auf das Platinchlorid ist man noch nicht im Klaren, obgleich sich mehrere Chemiker, Fischer, Kane, Laurent und Gerhardt, damit beschäftigt haben. Setzt man zu einer concentrirten Auflösung des Platinchlorids wenig Ammoniak, so fällt Ammonium-Platinchlorid heraus, das sich in einem Überschuß des Fällungsmittels löst. Thut man sogleich viel Ammoniak hinzu, so entsteht gar kein Niederschlag und die gelbe Flüssigkeit wird beim längeren Erhitzen farblos, wenn man sehr viel Ammoniak angewendet hat. In dieser Flüssigkeit befindet sich eine Platinbase, wahrscheinlich PtO_2, $2NH_3$, welche jedoch

nicht rein daraus dargestellt worden ist. Es giebt nämlich diese Flüssigkeit mit den meisten Säuren weiße krystallinische Niederschläge, wie mit NO_5, SO_3, C_2O_3, $C_4H_4O_5$, ja selbst mit Kohlensäure, wenn man diese längere Zeit hindurch hineinleitet. Diese Niederschläge sind von mir analysirt worden mit dem Resultate, daß sie sehr nahe mit der Zusammensetzung der von Rajewski dargestellten Salze übereinstimmen, daß sie also Verbindungen von Platinchlorid-Ammoniak, $PtCl_2 + 2NH_3$, mit den Salzen einer ammoniakhaltigen Platinoxydbase $PtO_2, 2NH_3$ sind, in welchen das letztere Salz vorwaltet, d. h. in mehreren Äquivalenten gegen ein Äquiv. des ersteren vorkommt. Es wird mir vielleicht in Zukunft gelingen, auf diese Weise die reine Base und ihre Salze zu gewinnen. Die Existenz einer solchen Base ist schon von Gerhardt auf einem anderen Wege nachgewiesen *). Thut man zu der durch Ammoniak entfärbten Platinlösung Salzsäure, so fällt ein weißer krystallinischer Niederschlag heraus, der ein Platinchlorid-Ammoniak ist, wahrscheinlich von der Formel $PtCl_2 + 2NH_3$, oder er ist auch die Chlorverbindung der Base $Pt, 2NH_3 + Cl_2$. Man sieht aus diesem Verhalten, daß das Platinchlorid in Beziehung zum Ammoniak große Ähnlichkeit hat mit dem Palladiumchlorür und mit dem Rhodium- und Iridiumsesquichlorür.

2. Borax und phosphorsaures Natron fällen die Platinlösung selbst beim Sieden nicht.

3. Salpetersaures Silberoxyd giebt einen hellgelben Niederschlag, während aus der Lösung alles Platin gefällt wird.

4. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen ziegelrothen Niederschlag.

5. Essigsaures Bleioxyd giebt keine Reaction und keinen Niederschlag.

6. Jodkalium färbt die Platinlösung sogleich dunkelpurpurroth, später fällt schwarzes Platinjodid heraus, besonders schnell beim Erhitzen.

7. Ferrocyankalium und Ferridcyankalium reagiren wie Kali, indem sie Kaliumplatinchlorid fällen. Erhitzt man diese Lösungen, so giebt das erstere Reagens eine dunkelchromgrüne Flüssigkeit, das letztere eine schmutzig braungrüne.

*) Auch in den Salzen von Groß kommt diese Base vor.

8. Schwefelcyankalium färbt die Platinlösung nur etwas dunkler, indem sich Platinrhodanid bildet, das leicht löslich ist.

9. Quecksilbercyanid wirkt nicht auf Platinchlorid.

10. Ameisensaures Natron reducirt die Platinlösung beim Sieden sehr leicht.

11. Schwefelsaures Eisenoxydul reducirt das Platinchlorid beim anhaltenden Sieden vollkommen.

12. Gerbsäure wirkt weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Sieden ein.

13. Schwefelwasserstoffwasser bewirkt anfangs keine Veränderung, dann wird die Flüssigkeit braunroth von der Farbe des Platinchlorürs (es bildet sich aber kein Chlorür dabei), hierauf dunkelbraun und endlich fällt braunschwarzes Schwefelplatin heraus, während unzersetztes Platinchlorid (nicht Chlorür) in der Flüssigkeit bleibt. Beim Erhitzen fällt sogleich schwarzbraunes Schwefelplatin heraus.

14. Schwefelammonium bringt sogleich einen braunrothen Niederschlag von Schwefelplatin hervor, der in einem großen Überschuß des Fällungsmittels zwar löslich, aber sehr schwer löslich ist.

Nach dieser speciellen Erörterung über die Reactionen der Chlorverbindungen der Platinmetalle erlaube ich mir noch Einiges über das allgemeine Verhalten derselben anzuführen.

Was die Löslichkeit der Platinmetalle in Säuren anlangt, so steht das Palladium oben an; es löst sich nämlich, wenngleich schwer, in concentrirter Salpetersäure, dafür aber außerordentlich leicht in Königswasser. Ihm folgt in dieser Beziehung das Platin, das in Königswasser vollkommen, doch schwer löslich ist. Die übrigen Metalle sind im compacten Zustande unlöslich, im fein zertheilten, frisch gefällten Zustande sehr schwer löslich. Aber auch diese unlöslichen Metalle können gelöst werden, wenn sie als geringe Beimengungen in den löslichen vorkommen, während die löslichen fast absolut unlöslich sind, wenn sie ebenfalls als geringe Beimengungen in den unlöslichen angetroffen werden. Es läßt sich z. B. ein platinhaltiges Iridium durch Säuren auf keine Weise vom Platin befreien, was bei der quantitativen Analyse wohl zu beherzigen ist. Ja, selbst

sehr leicht lösliche Metalle, als Eisen und Kupfer, lassen sich unter solchen Verhältnissen nicht spurlos ausziehen.

Was das Verhalten des Kali's zu den Lösungen der Platinmetalle anlangt, so ist es bei allen, wenn nicht gleich, so doch ähnlich, und die Verschiedenheit ist bloß abhängig von der ungleichen Löslichkeit der Oxyde in dieser Base, daher werden einige mehr, andere weniger vollständig aus ihren Lösungen als Oxyde gefällt. Immer ist das Oxyd kalihaltig, bis auf 5 % Kali. Die Fällung erfolgt besser beim Erhitzen als bei gewöhnlicher Temperatur, einestheils deswegen, weil die Chloride bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam von den Alkalien zersetzt werden, anderntheils, weil die Oxyde der Platinmetalle, wie das Chromoxyd, aus der Kalilösung beim Erhitzen herausfallen. Im Statu nascente sind sie bedeutend löslicher als im abgesonderten Zustande, in welchem die meisten fast unlöslich sind. Nur das Rhodium und das Palladiumoxyd machen Ausnahmen, denn sie lösen sich leicht in Kali auf. Ganz eigenthümlich ist die Wirkungsweise des Kali's auf das Iridiumchlorid, welches von ihm in Sesquichlorür reducirt wird, ein Factum, das in der ganzen Chemie kein Analogon hat.

Ammoniak wirkt wie Kali, es scheidet das Metall als Oxyd aus, aber nur ein Theil dieses Oxyds fällt aus der Lösung, während ein anderer Theil als eine Ammoniakverbindung, welche eine starke Bbase ist, gelöst bleibt; oft, beim Überschuß von Ammoniak, fällt gar nichts heraus. Wird zu einer solchen Lösung Salzsäure gethan, so bildet sich die Chlorverbindung der Base, das Metallchlorid-Ammoniak, und wenn dieses schwer löslich ist, so fällt es heraus, ist es löslich, so bleibt es in der Flüssigkeit. Dampft man die mit Ammoniak behandelte Lösung des Metalls ab, so zerlegt die gebildete Base bei erhöhter Temperatur das Chlorammonium der Flüssigkeit unter Entwickelung von Ammoniak, und es bleibt als Rest die Chlorverbindung der Base oder das Metallchlorid-Ammoniak. Base und Chlorammonium können bei gewöhnlicher Temperatur ohne Zersetzung neben einander bestehen, bei höherer aber wird das Ammoniak aus dem Chlorammonium ausgetrieben. Als Repräsentant dieser Zersetzungsweise erscheint uns das Palladiumchlorür, welches außerordentlich leicht solche Verbindungen eingeht, dann folgt das Platin, das Rhodium, das Iridium und Osmium. Das Ruthenium hat weniger Neigung, solche Verbindungen einzugehen, weil sein Oxyd am wenigsten in Ammoniak löslich ist.

Beachtenswerth ist ebenfalls die Wirkungsweise des Schwefelhydrogens auf die Chloride der Platinmetalle. Nur das Palladiumchlorür wird sogleich von HS zersetzt, alle übrigen bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Zeit und unvollständig. Sehr schnell erfolgt die Fällung in der Siedehitze, aber es ist schwer, wenn nicht unausführbar alles Metall auf diese Weise herauszufällen; daher ist denn auch das Schwefelhydrogen als Fällungsmittel für analytische Zwecke ganz unbrauchbar, obgleich es von Berzelius in einzelnen Fällen dazu verwendet worden ist. Nach der Fällbarkeit folgen die Chloride der Platinmetalle in folgender Ordnung: Palladium, Platin, Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium (das Osmium wird aus der Osmiumsäure durch HS vollständig gefällt). Bemerkenswerth ist die Wirkungsweise des HS auf das Iridiumchlorid und Rutheniumsesquichlorür, indem ersteres dadurch in Sesquichlorür, das letztere in Chlorür übergeführt wird, ein für die Erkennung des Rutheniums und die Reindarstellung des Iridiums wichtiges Verhalten. Auch zu analytischen Zwecken kann diese Reaction benutzt werden.

Wichtig ist ferner das Verhalten der Chloriddoppelsalze gegen salpetersaures Silberoxyd, wobei gewöhnlich alles Platinmetall in dem gebildeten Niederschlag sich vorfindet. Diese Niederschläge sind Doppelsalze, in welchen das Alkalimetall der ursprünglichen Lösung durch Silber ersetzt ist. Bei den höheren Chloriden findet in einzelnen Fällen eine Reduction in ein niederes statt, wobei gewisse Farbenveränderungen eintreten, welche für einige Platinmetalle sehr charakteristisch sind.

Ähnlich wie jenes Salz wirken salpetersaures Quecksilberoxydul und essigsaures Bleioxyd.

Jodkalium wirkt auf die Platinmetallchloride auf eine und dieselbe Weise bei verschiedenen Erscheinungen; es bilden sich immer die den Chloriden entsprechenden Jodverbindungen, aber beim Palladium erfolgt die Zersetzung sogleich, beim Platin etwas langsamer, sehr träge bei den übrigen. Beim Erhitzen verhalten sich die Lösungen ganz gleich, es fällt sogleich schwarzes Jodplatinmetall heraus. Nur das Osmium macht eine Ausnahme, die Jodverbindung bleibt mit purpurrother Farbe gelöst.

Ferrocyankalium wandelt die Chloride der Platinmetalle höchst wahrscheinlich in Cyanverbindungen um, welche alle farblos und leicht löslich sind, daher entsteht Entfärbung ohne Niederschlag.

Beim Erhitzen aber nehmen sie oft eine grüne oder blaue Färbung an, worüber ich keine Erklärung zu geben im Stande bin.

Rhodankalium wirkt wie das frühere Salz, nur daß hier an Stelle der Cyanverbindungen die des Rhodans, welche leicht löslich und dunkler gefärbt sind, als die Chloride, entstehen; daher bemerkt man eine tiefere Färbung ohne Niederschlag. Der Farbenwechsel des Rutheniums bei dieser Reaction ist für dieses Metall besonders charakteristisch *). Daß hierbei Rhodanverbindungen entstehen, beweist das Verhalten des Ammonium-Platinchlorids zum Rhodankalium. Jenes schwer lösliche Salz löst sich außerordentlich leicht in einer warmen Lösung von Rhodankalium und beim Erkalten schießt eines der schönsten Platinsalze, das Kalium-Platinrhodanid $= KCyS_2 + Pt, 2\,CyS_2$, in orangenrothen sechsseitigen Tafeln an.

Gerbsäure wirkt nur auf zwei Platinmetalle, nämlich auf Ruthenium und Osmium ein, indem sie ihre Chloride, wahrscheinlich durch Reduction, blau färbt.

Beim Schmelzen mit Kali und Salpeter werden alle Platin-

Schließlich will ich hier noch die Reactionen besonders hervorheben

Platin.

1) Die hellgelbe Farbe der Niederschläge, welche durch KCl und NH_4Cl erzeugt werden.

2) Die Reaction mit Jodkalium, Rothfärbung und Niederschlag.

3) Die Reaction mit Ammoniak im Überschuß, wobei Säuren weiße Niederschläge geben.

Palladium.

1) Quecksilbercyanid, die gelblichweiße Fällung.

2) Jodkalium, schwarzer Niederschlag.

3) Verhalten mit Ammoniak, rother und gelber Niederschlag, farblose Flüssigkeit.

Iridium.

1) Kali, die blau Färbung und der blau Niederschlag.

2) Salpetersau res Silberoxyd der blaue sich bald ent färbende Niederschlag.

3) Salpeters. Queck silberoxyd, der gelbe Nie derschlag.

*) Dieser Farbenwechsel läßt sich vielleicht auf folgende Weise erklären: anfangs bildet sich höchst wahrscheinlich das Rutheniumsesquirhodanid, dann wirkt das überschüssige Rhodankalium auf diese Verbindung reducirend ein und verwandelt es in Rhodanür, das wahrscheinlich eine violette Farbe hat.

metalle oxydirt und gehen dabei, ohne Zweifel, wie alle die übrigen Metalle, in ihre höchsten Oxydationsstufen über. Aus diesem Grunde schon ist die Angabe von Berzelius, daß das Iridium dabei in Sesquioxydul übergehe, nicht richtig; dessenungeachtet ist doch dieses Factum in alle neueren Lehrbücher übergegangen, obgleich ich schon vor zehn Jahren nachgewiesen habe, daß dabei Iridiumsäure IrO_3 gebildet werde, eine Oxydationsstufe, die Berzelius ebenfalls aufgenommen hat, aber als basisches Oxyd, was gar keine Wahrscheinlichkeit für sich hat. So finden wir denn, daß das Platin dabei zu PO_2, das Rhodium zu RhO_2, das Ruthenium RuO_3 und das Osmium OsO_3 und OsO_4 wird.

Ameisensaures Natron reducirt die Lösungen aller Platinmetalle mit Ausnahme des Rutheniums.

Schwefelsaures Eisenoxydul scheidet metallisch ab nur Platin, Palladium und Osmium.

Saures schwefelsaures Kali löst im glühenden Fluß bloß Rhodium und Palladium auf.

lche für die einzelnen Platinmetalle vorzugsweise charakteristisch sind.

Rhodium.	Osmium.	Ruthenium.
1) Kalilösung mit kohol, Reduction.	1) Gerbsäure, blaue Reaction.	1) Schwefelhydrogen, blaue Reaction.
2) Ammoniak, citrongelber Niederschlag.	2) Ferrocyankalium, blaue und grüne Reaction.	2) Rhodankalium, purpurfarbene und violette Reaction.
3) Salpetersaus AgO, rosenrother ederschlag.	3) Jodkalium, purpurfarbene Reaction ohne Niederschlag.	3) Essigsaures Bleioxyd, purpurfarbener Niederschlag.
	4) Salpetersaures AgO, olivengrüner Niederschlag.	4) Schmelzen mit Kali und Salpeter, orangenfarbenes ruthensaures Kali.
		5) Das Schwarzwerden der Lösung des Sesquichlorürs beim Sieden.

IV.

Modificationen, welche die ursprünglichen Reactionen der einzelnen Platinmetalle durch Beimengungen der übrigen Metalle aus dieser Gruppe erfahren.

Die Kenntniß dieser Modificationen ist beim Arbeiten mit den Platinerzen und ihren Rückständen von großer Wichtigkeit, weil sie uns vor falschen Schlüssen über die Resultate der Untersuchungen bewahrt und uns bei jeder neuen Erscheinung nicht in die Nothwendigkeit versetzt, auf einem langwierigen Wege der Ursache nachzuspüren. Diese Modificationen sind, wie gesagt, der Art, daß entweder dabei das ursprüngliche Verhalten von zwei Metallen, welche gemischt sind, so sehr geändert wird, daß keines von ihnen erkannt werden kann, oder es läßt sich das eine Metall erkennen, das andere aber nicht, oder aber die Reaction hält die Mitte der Reaction beider Körper, wodurch dann beide erkannt werden können. Erst wenn man diese Reactionen durchgemacht hat, erhält man Aufschluß über verschiedene unerklärbare Erscheinungen, welche uns im Laufe der Arbeit entgegentreten. Vorzugsweise ist es das Ruthenium, welches auf die Reactionen der übrigen Platinmetalle modificirend einwirkt und durch sie selbst modificirt wird. Auch hier gilt, was bei den früheren Versuchen hervorgehoben wurde, als Regel, daß man nicht nur bei gewöhnlicher Temperatur, sondern auch bei Siedehitze prüfe.

Es wurden zu diesen Versuchen gleiche Theile der Lösungen beider Platinmetalle gemischt und dann auf Reagentien untersucht, aber auch Mischungen in anderen Verhältnissen wurden, wo es nöthig war, zu diesem Zwecke gemacht.

I. Ruthenium und Iridium,

als Lösungen der Salze $Ru_2Cl_3 + 2KCl$ und $IrCl_2 + KCl$ zu gleichen Theilen.

1. Einwirkung der Kalilösung. Mit wenig Kali giebt die Lösung einen schwarzen Niederschlag, der auf Ruthen schließen läßt. Bei viel Kali löst sich Alles zu einer grünen Flüssigkeit auf, und erst beim Erhitzen fällt Ruthenium und zugleich Iridiumsesquioxydul

heraus, während die Flüssigkeit farblos bleibt und sich nicht blau färbt. Die Gegenwart des Ruthens befördert die Fällbarkeit des Iridiumoxyds und verhindert die blaue charakteristische Reaction des Iridiums, welche sich immer einstellt, wenn das Iridium rein ist, oder nur geringe Beimengungen der anderen Metalle enthält.

2. Ammoniak in geringer Menge. Die Flüssigkeit wird, wie wenn sie nur Iridium enthielte, anfangs entfärbt, dann tritt Röthung ein und wird, bei einem gewissen Verhältnisse von Iridium zum Ruthenium (wie **3 Ir** zu **1 Ru**), tief purpurroth. Beim Erhitzen geht die rothe Farbe in eine tief blaue über und Salzsäure giebt damit gekocht eine constant blaue Lösung während **Ir** und **Ru** für sich auf ähnliche Weise durch Salzsäure und Ammoniak behandelt, braunroth werden. Diese Reaction ist eine ganz eigenthümliche und läßt weder das eine noch das andere Metall, ihrem ursprünglichen Verhalten nach, erkennen. Es begünstigt hier die Gegenwart des Ruthens die blaue Reaction des Ammoniaks auf das Iridiumchlorid, aber hier tritt sie so schnell und mit einer Intensität auf, wie sie nie bei reinem Iridium wahrgenommen wird und die blaue Färbung wird auch nicht, wie bei reinem Iridium, durch Salzsäure aufgehoben.

3. Salpetersaures Silberoxyd. Bei Anwendung dieses Reagens tritt weder die Reaction des Iridiums noch die des Ruthens auf, sondern es entsteht ein brauner Niederschlag. An der später rosenroth werdenden, über dem Niederschlage sich klärenden Flüssigkeit kann die Gegenwart des Ruthens wahrgenommen werden.

4. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt weder die Reaction des Iridiums (hellgelb) noch die des Ruthens (rosenroth), sondern einen schmutzig weißen Niederschlag. Bei viel Iridium und wenig Ruthen erhält man den gelben Niederschlag als Iridiumreaction.

5. Essigsaures Bleioxyd giebt die tief purpurrothe Reaction des Ruthens.

6. Schwefelammonium giebt nach einiger Zeit eine purpurrothe Färbung, welche beim Erhitzen unter Fällung von Schwefelmetall braun wird.

7. Am besten läßt sich das Ruthenium in dieser Mischung durch **Rhodankalium** nachweisen, es erfolgt die purpurrothe Fär-

bung und nach dem Erhitzen Übergang in's Violette. Bei viel Ir und wenig Ru (wie 10 zu 1) erfolgt diese Reaction nicht.

II. Ruthenium und Platin.

Lösungen von $Ru_2Cl_3 + 2KCl$ und $PtCl_2$.

1. Kali, in geringer Menge hinzugefügt, bewirkt einen Niederschlag von Kalium-Platinchlorid, indem sich die Flüssigkeit von mitherausfallendem Ruthensesquioxydul schwärzt; thut man hierauf mehr Kali hinzu und erwärmt, so löst sich Alles mit brauner Farbe auf, beim längeren Kochen scheidet sich zugleich mit dem Rutheniumsesquioxydul auch Platinoxyd aus und die Flüssigkeit wird farblos. Das Ruthen vermittelt die Fällbarkeit des Platinoxyds.

2. Ammoniak wirkt anfangs wie Kali, setzt man mehr Ammoniak hinzu, so löst sich Alles zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erhitzen eine schwach grüne Färbung annimmt und nichts fallen läßt. Reine Platinlösung wird dabei farblos. Es verhindert also die Gegenwart des Platins die Fällbarkeit des Ruthens durch Ammoniak.

3. Salpetersaures Silberoxyd giebt einen schmutzig hellgrauen Niederschlag. In der geklärten Flüssigkeit nimmt man das Ruthen durch die rosenrothe Färbung wahr.

4. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen dunkelziegelrothen Niederschlag (Platinreaction).

5. Essigsaures Bleioxyd zeigt die purpurrothe Rutheniumreaction.

6. Ferrocyankalium färbt die Lösung anfangs dunkler, beim Erhitzen tritt eine tief chromgrüne, später grünblaue Färbung ein.

7. Ferridcyankalium erzeugt eine schmutzig olivengrüne Färbung.

8. Rhodankalium giebt anfangs die purpurrothe Reaction des Ruthens, beim Erhitzen tritt aber nicht die violette Farbe auf.

III. Ruthenium und Rhodium.

$Ru_2Cl_3 + 2KCl$ und $Rh_2Cl_3 + 3NH_4Cl$.

1. Kali, in geringer Menge hinzugethan, bringt keinen bestimmten Niederschlag, nur eine schwache Trübung hervor und die

Flüssigkeit färbt sich nach und nach reiner roth. Beim Erhitzen fällt gelbgrünliches ruthenhaltiges Rhodiumsesquioxydul heraus und die Flüssigkeit bleibt gelb von Farbe. Bei vielem Kali löst sich Alles mit grüner Farbe auf, beim Erhitzen trübt sich die Lösung und es fällt etwas schwärzlichgraues Oxyd heraus, während die Flüssigkeit olivengrün gefärbt bleibt. Es vermittelt also das Rhodium die Löslichkeit des Rutheniumoxyds in Kali.

2. Ammoniak bringt anfangs keine Veränderung hervor, dann wandelt sich die rothgelbe Flüssigkeit in eine grünlich gelbe um und es setzt sich endlich ein geringer grüngelber Niederschlag ab. Beim Erhitzen löst sich wieder Alles zu einer grünen Flüssigkeit auf, aus der später etwas dunkelgefärbtes Oxyd herausfällt. Viel Ammoniak bildet eine hellgelbe durchsichtige Lösung, welche beim Erhitzen eine grünliche Farbe annimmt, und erst nach einiger Zeit fällt ein mißfarbiges Oxyd in wenigen Flocken heraus. Es vermittelt also auch hier das Rhodiumoxyd die Löslichkeit des Ruthenoxyds in Ammoniak.

3. Salpetersaures Silberoxyd bildet einen fleischfarbenen Niederschlag, der mit Ammoniak übergossen sich mit brauner Farbe löst, also weder die Reaction des Ruthens noch des Rhodiums zeigt.

4. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen hellziegelrothen Niederschlag, der durch Ammoniak von ausgeschiedenem Quecksilberoxydul geschwärzt wird.

5. Essigsaures Bleioxyd erzeugt einen hell schmutzigvioletten Niederschlag, der unlöslich in Ammoniak ist und dadurch nicht verändert wird.

6. Ferrocyankalium bringt anfangs eine schmutziggelbe Färbung hervor, dann wird die Flüssigkeit beim Erhitzen roth, schwarz purpurfarben und endlich chromgrün.

7. Rhodankalium giebt anfangs die purpurfarbene Rutheniumreaction, dann beim Erhitzen eine dunkelbraune undurchsichtige Flüssigkeit.

IV. Ruthenium und Palladium.

$Ru_2Cl_3 + 2KCl$ und $PdCl$.

1. Kali. Anfangs erfolgt eine schwarze Trübung, erst beim Kochen scheiden sich beide Oxyde mit schwarzbrauner Farbe aus.

Viel Kali löst Alles zu einer olivengrünen Flüssigkeit auf; beim Erhitzen fallen die Oxyde heraus und die Flüssigkeit bleibt farblos.

2. Ammoniak. Eine geringe Menge hinzugefügt, giebt einen dunkelgelben ocherfarbigen Niederschlag, welcher dem unreinen Platinsalmiak ähnlich ist; thut man nun viel Ammoniak hinzu, so löst sich fast nichts auf. Es wird also durch die Gegenwart des Ruthens die Löslichkeit der Palladiumverbindung in Ammoniak aufgehoben. Thut man zur Lösung beider Metalle sogleich viel Ammoniak hinzu, so erfolgt vollständige Lösung mit gelber Farbe; erst nach längerem Stehen sondert sich etwas eines gelblichbraunen Niederschlags ab; in diesem Falle wird die Löslichkeit des Ruthenoxyds durch das Palladium vermittelt.

3. Salpetersaures Silberoxyd giebt einen hellgelben, fast weißen Niederschlag, die darüber stehende geklärte Flüssigkeit hat eine gelbe Farbe (also keine Rutheniumreaction); Ätzammoniak löst fast Alles auf.

4. Essigsaures Bleioxyd giebt die purpurfarbene Rutheniumreaction.

5. Ferrocyankalium, anfangs hellgrüne Färbung, dann beim Erhitzen dunkelblaugrün, endlich gesteht Alles zu einer steifen Gallerte (Palladiumreaction).

6. Rhodankalium giebt eine sehr schöne Purpurfarbe (Ruthenreaction); beim Erhitzen erscheint die violette Farbe nicht, sondern an deren Stelle starke Trübung von schwarzbrauner Farbe.

7. Quecksilbercyanid bewirkt anfangs Fällung des reinen Cyanpalladiums, beim Erhitzen wird der Niederschlag dunkler und endlich nimmt er eine dunkelgrüne Farbe an, während die Flüssigkeit farblos wird.

V. Ruthenium und Osmium.

$Ru_2Cl_3 + 2 KCl$ und $OsCl_2 + KCl$.

1. Kali bildet eine geringe Trübung mit grünlicher Färbung der Lösung; beim Erhitzen fallen beide Oxyde als schwarzer Niederschlag heraus.

2. Ammoniak, in geringer Menge hinzugefügt, scheidet etwas Rutheniumoxyd aus; viel Ammoniak bildet eine olivengrüne

Lösung, welche beim Erhitzen braun wird und einen geringen gelblich-braunen Niederschlag als schwache Trübung ausscheidet.

3. Salpetersaures Silberoxyd giebt die olivengrüne Reaction auf Osmium; die geklärte Flüssigkeit läßt durch ihre rosenrothe Farbe die Gegenwart des Rutheniums erkennen.

4. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen schmutzig violettrothen Niederschlag.

5. Essigsaures Bleioxyd giebt die purpurfarbene Reaction des Rutheniums, welche jedoch durch die Gegenwart den Osmiums weniger rein, sondern schmutzig schwarzroth ist.

6. Ferrocyankalium entfärbt anfangs die Lösung, dann färbt sie sich beim Erhitzen chromgrün.

7. Schwefelammonium bringt einen geringen Niederschlag von Schwefelruthenium hervor; viel vom Reagens fällt nichts heraus, nur wird die Flüssigkeit heller von Farbe. Beim Erhitzen fällt Schwefelruthenium heraus, ein großer Theil bleibt gelöst.

VI. Palladium und Platin.

$PdCl$ und $PtCl_2$.

1. Kali bewirkt anfangs Entfärbung, dann Fällung von Kalium-Platinchlorid. Beim Erhitzen fällt schwarzes Palladiumoxydul heraus.

2. Ammoniak fällt, in geringer Menge hinzugethan, unreinen, hellgelb, fast weißlich gefärbten Platinsalmiak. Viel Ammoniak bringt eine weiße Trübung und einen weißen Niederschlag hervor, der sich beim Kochen nur langsam und nicht gänzlich löst. Diese Reaction ist sehr eigenthümlich und kommt weder dem reinen Platin, noch dem Palladium im getrennten Zustande zu.

3. Salpetersaures Silberoxyd bildet einen isabellfarbenen Niederschlag.

4. Salpetersaures Quecksilberoxydul einen dunkel ochergelben Niederschlag.

5. Essigsaures Bleioxyd giebt keine Reaction.

6. Ferrocyankalium bewirkt anfangs Entfärbung, dann Fällung von Kalium-Platinchlorid, beim Erhitzen Auflösung des Niederschlags, dann chromgrüne Färbung und endlich Coagulation.

7. Quecksilbercyanid giebt den bekannten gelblichweißen Niederschlag des Palladiumcyanürs, welcher auch beim Erhitzen

nicht verändert wird. Überhaupt verhindert die Gegenwart der übrigen Platinmetalle die Fällung des Cyanpalladiums nicht nur nicht, sondern der Niederschlag wird auch beim Erhitzen nicht im Geringsten verändert, mit Ausnahme des Rutheniums, das jene oben angeführte Reaction hervorruft.

VII. Palladium und Iridium.

$PdCl$ und $IrCl_2 + KCl$.

1. Kali. Anfangs entsteht Entfärbung, dann fällt beim Erhitzen Palladiumoxydul und Iridiumoxyd mit schwarzer Farbe heraus. Die geklärte Flüssigkeit bleibt farblos und nimmt auch nicht nach einiger Zeit die charakteristische blaue Färbung des Iridiums an. Es verhindert also die Gegenwart des Palladiums die blaue Reaction des Iridiums durch Kali und vermittelt die Fällbarkeit des Iridiumoxyds.

2. Ammoniak, in geringer Menge hinzugefügt, veranlaßt einen schmutzigweißen Niederschlag. Viel Ammoniak bildet eine weiße Trübung, welche selbst beim Erhitzen nicht verschwindet.

3. Salpetersaures Silberoxyd bewirkt einen graubraunen Niederschlag, ohne daß sich die tiefblaue Reaction auf Iridium wahrnehmen läßt.

4. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen kastanienbraunen Niederschlag, die Mitte von gelb (Iridium) und schwarzgrau (Palladium) haltend.

5. Essigsaures Bleioxyd giebt einen dunkelgrauen, fast schwarzen Niederschlag (Iridiumreaction).

6. Ferrocyankalium entfärbt anfangs, dann erzeugt es eine smaragdgrüne Färbung und endlich das dem Palladium eigenthümliche Coagulum.

VIII. Palladium und Rhodium.

$PdCl$ und $Rh_2Cl + 3\,NH_4Cl$.

1. Kali. Die gelbrothe Flüssigkeit färbt sich anfangs rosenroth, dann gelb; beim Erhitzen scheidet sich ein dunkelfleischfarbener Niederschlag ab (sehr eigenthümlich).

2. Ammoniak bildet sogleich einen hellrosenrothen Niederschlag, die darüber stehende Flüssigkeit wird farblos, was anzeigt, daß alles Rhodium mit dem Palladium zugleich gefällt ist (sehr charakteristisch für dieses Gemenge).

3. Salpetersaures Silberoxyd bildet einen fleischfarbenen Niederschlag.

4. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt eine schwarzgraue Fällung (Reaction des Palladiums).

5. Essigsaures Bleioxyd giebt einen gelblichen Niederschlag, welcher bei einem Überschuß des Reagens rosenroth wird (Rhodiumreaction).

6. Ferrocyankalium bringt anfangs Entfärbung, dann eine chromgrüne Färbung und endlich ein Coagulum hervor.

IX. Palladium und Osmium.

$PdCl$ und $OsCl_2 + KCl$.

1. Kali bewirkt anfangs Entfärbung und schwache Trübung, dann beim Erhitzen Fällung von schwarzem Osmiumoxyd und Palladiumoxydul.

2. Ammoniak bildet einen krystallinischen schmutziggelben Niederschlag; beim Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit braun, ohne einen Niederschlag zu erzeugen. Viel Ammoniak löst anfangs das Ganze, dann entsteht eine weiße Trübung und es fällt ein gelblichgrünes Präcipitat heraus.

3. Salpetersaures Silberoxyd bildet einen dunkelolivengrünen Niederschlag (Osmiumreaction), welcher nach einiger Zeit schmutziggelb wird.

4. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen schwarzgrauen Niederschlag (Palladiumreaction).

5. Essigsaures Bleioxyd reagirt nicht.

6. Ferrocyankalium, anfangs Entfärbung, dann chromgrün werdend und zuletzt in ein Coagulum übergehend.

X. Iridium und Platin.

$IrCl_2 + Kl$ und $PtCl_2$.

1. Kali bringt anfangs unter Entfärbung einen rothen Niederschlag von iridiumhaltigem Kalium-Platinchlorid hervor, welcher sich beim Erhitzen löst, indem blaues platinhaltiges Iridiumoxydhydrat herausfällt. Die Flüssigkeit bleibt farblos. Es wird daher die Blaufärbung der Flüssigkeit durch die Gegenwart des Platins verhindert.

2. Ammoniak. Anfangs fällt ebenfalls unreines Kalium-Platinchlorid heraus, beim Erhitzen verliert der Niederschlag seine krystallinische Form, wird flockig und schmutziggelb. Viel Ammoniak löst Alles auf, beim Erhitzen bildet sich ein weißer Niederschlag (eine sehr eigenthümliche Reaction). Salzsäure löst den Niederschlag anfangs mit gelblicher Farbe, darauf erfolgt abermals eine weiße Trübung.

3. Salpetersaures Silberoxyd bildet einen lillafarbenen Niederschlag (eigenthümliche Reaction).

4. Salpetersaures Quecksilberoxydul bildet einen pomeranzengelben Niederschlag (Platinreaction).

5. Essigsaures Bleioxyd erzeugt eine schwarzbraune Fällung.

6. Ferrocyankalium bewirkt anfangs Entfärbung und Fällung von $PtCl_2 + KCl$, dann beim Erhitzen chromgrüne Färbung.

XI. Iridium und Rhodium.

$IrCl_2 + KCl$ und $Rh_2Cl_3 + 3\,NH_4Cl$.

1. Kali bringt anfangs keine Veränderung hervor, dann gelbe Färbung, später einen hellgelben Niederschlag von Rhodiumsesquioxydulhydrat. Beim Erhitzen färbt sich der Niederschlag schmutziggraugrün, die Flüssigkeit bleibt farblos.

2. Ammoniak wirkt wie Kali ein; beim Erhitzen löst sich Alles wieder auf und später erst scheidet sich ein grüngrauer Niederschlag aus. Viel Ammoniak löst Alles zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Sieden farblos wird und nichts ausscheidet (ein sehr eigenthümliches Verhalten).

3. Salpetersaures Silberoxyd giebt einen hellgrauen, in's Bräunliche spielenden Niederschlag.

4. Salpetersaures Quecksilberoxydul bildet einen gelbröthlichen Niederschlag.

5. Essigsaures Bleioxyd erzeugt einen dunkelgrauen, in's Violette spielenden Niederschlag.

6. Ferrocyankalium entfärbt anfangs die Flüssigkeit, welche später dunkelbraun und beim Erhitzen chromgrün wird.

XII. Iridium und Osmium.

$IrCl_2 + KCl$ und $OsCl_2 + KCl$.

1. Kali entfärbt zuerst die Flüssigkeit, ohne einen Niederschlag zu bilden, dann, beim Erhitzen, fällt schwarzes Osmiumoxyd zugleich mit Iridiumoxyd heraus, die Flüssigkeit wird farblos und färbt sich, selbst nach längerer Zeit nicht blau.

2. Ammoniak verhält sich wie Kali. Viel Ammoniak bewirkt vollständige Lösung, beim Erhitzen bräunt sich die Flüssigkeit, es fällt ein braungelber Niederschlag heraus, die Lösung bleibt aber braun.

3. Salpetersaures Silberoxyd giebt einen dunkelschwarzgrauen Niederschlag.

4. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen tief braunen Niederschlag.

5. Essigsaures Bleioxyd bewirkt eine schwarzgraue Fällung.

6. Ferrocyankalium wirkt, wie gewöhnlich, entfärbend und dann grünend.

XIII. Osmium und Platin.

$OsCl_2 + KCl$ und $PtCl_2$.

1. Kali fällt zuvörderst $PtCl_2 + KCl$. Beim Erhitzen löst sich das Salz mit röthlicher Färbung, ohne daß sich Osmiumoxyd ausscheidet. Es hindert also die Gegenwart des Platins die Fällbarkeit des Osmiumoxyds durch Kali.

2. Ammoniak wirkt wie Kali. Viel Ammoniak löst Alles mit gelber Farbe; beim Kochen trübt sich die Lösung nicht, aber beim Erkalten entsteht eine weiße Trübung.

3. Salpetersaures Silberoxyd giebt einen ochergelben Niederschlag. Es wird also die Reaction des Osmiums aufgehoben.

4. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen hellbraunen, in's Gelbliche spielenden Niederschlag, indem alles Metall gefällt wird.

5. Essigsaures Bleioxyd giebt keine Reaction.

6. Ferrocyankalium bewirkt anfangs Entfärbung, beim Erhitzen grünblaue Färbung.

7. Gerbsäure erzeugt bei längerem Kochen eine grünliche Färbung.

XIV. Osmium und Rhodium.

$OsCl_2 + KCl$ und $Rh_2Cl_3 + 3\,NH_4Cl$.

1. Kali bewirkt sogleich einen gelben Niederschlag von Rhodiumsesquioxydulhydrat, der beim Erhitzen von sich ausscheidendem Osmiumoxyd schwarz wird.

2. Ammoniak wirkt wie das Kali. Viel Ammoniak löst Alles; beim Erhitzen fällt ein braunes Gemenge der beiden Oxyde heraus, das wahrscheinlich Antheile von Chloridammoniak enthält.

3. Salpetersaures Silberoxyd giebt die Osmiumreaction, nämlich einen olivengrünen Niederschlag.

4. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen braunrothen Niederschlag.

5. Essigsaures Bleioxyd bewirkt die Rhodiumreaction, einen rosenrothen Niederschlag.

6. Gerbsäure bildet bei längerem Kochen blaue Färbung (Osmiumreaction).

7. Ferrocyankalium entfärbt zuerst, dann färbt es die Lösung dunkelgrünblau, namentlich beim Erhitzen.

XV. Platin und Rhodium.

$PtCl_2$ und $Rh_2Cl_3 + 3\,NH_4Cl$.

1. Kali giebt einen Niederschlag von Kalium-Platinchlorid, der sich in einem Überschuß von Kali löst und durch Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur reducirt wird (Rhodium- und Platinreaction zugleich).

2. Ammoniak wirkt wie Kali, mit dem Unterschiede, daß durch Alkohol keine Reduction, sondern eine weißröthliche Fällung erfolgt. Viel Ammoniak löst Alles, beim Erhitzen fällt ein gelber Niederschlag heraus.

3. Salpetersaures Silberoxyd giebt einen isabellfarbenen Niederschlag (Platinreaction).

4. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt ein rothgelbes Präcipitat (Platinreaction).

5. Essigsaures Bleioxyd scheidet einen rothgelben Niederschlag aus. Hier ist die Reaction eine eigenthümliche, denn das Rhodium wird rosenroth, das Platin gar nicht gefällt, es muß

daher die gelbe Farbe von der Fällung des Platins herrühren, welche durch das Rhodium vermittelt wird.

6. Ferrocyankalium entfärbt wie gewöhnlich die Lösung, dann erfolgt beim Erhitzen die dunkelgrüne Färbung.

Es läßt sich nun aus diesen Einzelnheiten folgendes Allgemeine entnehmen:

Es sind vorzugsweise die Alkalien und unter diesen das Ammoniak, deren ursprüngliche Reactionen auf die einzelnen Chlorverbindungen der Platinmetalle durch die Gegenwart anderer Metalle aus dieser Gruppe modificirt werden. In einigen Fällen wird die Fällbarkeit der schwerfällbaren Oxyde durch die Gegenwart der leichtfällbaren begünstigt; in andern Fällen erfolgt das Entgegengesetzte, das schwerfällbare Oxyd vermittelt die Löslichkeit des leichtfällbaren. Beim Ammoniak werden die Erscheinungen noch dadurch complicirt, daß sich dabei Basen bilden, welche eigenthümliche Farben besitzen, deren Gemenge ungewöhnliche Nüancen annehmen, wie dies namentlich bei Gemengen von Iridium und Ruthenium der Fall ist.

Sehr merkwürdig ist hierbei die Modification, welche das Palladium den Reactionen der anderen Metalle mittheilt. Es giebt nämlich mit Ammoniak im Überschuß meistens weiße Niederschläge, wie mit Platin, Iridium, Osmium, während keines der Metalle für sich diese Erscheinung wahrnehmen läßt.

Die Reaction des Kali's auf das Iridium, die schöne blaue Färbung der Lösung, wird meistens durch die Gegenwart anderer Metalle vollkommen aufgehoben, wenn diese in namhafter Menge vorhanden sind. Geringe Antheile verhindern diese Reaction nicht und, was sehr merkwürdig ist, wenn nur geringe Antheile Iridium mit einem andern Metall verbunden sind, kann diese charakteristische Reaction wieder wahrgenommen werden.

Die Reaction des salpetersauren Silberoxyds, eines der vorzüglichsten unter den Reagentien für die Platinmetalle, besonders charakteristisch auf Iridiumchlorid durch den blauen Niederschlag einwirkend, wird ganz aufgehoben, wenn andere Platinmetalle in größerer Menge mit dem Iridium vermischt sind; bei geringen Beimengungen nimmt man zwar die Reaction wahr, doch nicht so deutlich, wie beim reinen Iridium. Dagegen bleibt dieses Reagens für Osmium fast immer anwendbar, selbst wenn andere Platinmetalle

zugegen sind. Die Reaction auf Ruthenium, die schwarze Fällung, wird selbst bei geringen Beimengungen aufgehoben, allein man bemerkt die Gegenwart des Ruthens stets durch die rosenrothe Färbung der geklärten Lösung, nur die Gegenwart des Platins macht hier eine Ausnahme.

Die Reactionen des nicht minder wichtigen salpetersauren Quecksilberoxyduls werden nur wenig modificirt, denn gewöhnlich haben die Niederschläge die Farbe eines Gemisches, das aus den Reactionen der einzelnen Metalle entstehen muß. Ausnahmen bilden das Gemenge von Iridium und Palladium, welches graubraun gefällt wird, das nicht aus blau und schwarzgrau entstehen kann; das Ruthenium und Palladium, hellgelb, und das Ruthenium und Iridium, sehr hellgelb.

Das essigsaure Bleioxyd bleibt fast constant in den meisten Gemengen ein sicheres Reagens für Ruthenium, indem es die purpurrothe Fällung giebt. Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir einige Ähnlichkeiten der Reactionen des Ruthens mit dem Eisen hervorzuheben, nämlich die dunklere Färbung durch essigsaure Salze, die ähnliche Reaction auf Rhodankalium, besonders aber die große Ähnlichkeit der Reaction des später zu beschreibenden Rutheniocyankaliums mit dem Ferrocyankalium.

Ferrocyankalium wirkt fast auf gleiche Weise auf alle Metallgemenge ein, denn anfangs entsteht Entfärbung, dann erscheinen dunklere Nüancen und endlich tritt beim Erhitzen die chromgrüne Farbe in allen auf, während die reinen Metalle nicht auf ganz gleiche Weise gefärbt werden. Die blaue Reaction des Osmiums durch dieses Reagens wird von den Beimengungen anderer Metalle modificirt.

Schwefelhydrogen und Schwefelammonium wirken auf die Gemenge, wie auf die Lösungen der reinen Metalle, nur macht das Gemenge von Ruthenium und Iridium eine Ausnahme, indem es merkwürdiger Weise von Schwefelammonium purpurroth gefärbt wird.

V.

Über die quantitative Analyse der Platinerze und ihrer Rückstände.

Aus dem früher Mitgetheilten läßt sich schon entnehmen, daß die quantitative Bestimmung der einzelnen Metalle dieser Erze zu den schwierigsten Aufgaben gehört, denn es tritt hier dem Chemiker eine ähnliche Schwierigkeit entgegen, wie bei der Analyse der Cerite, Zirkone und Tantalite, in welchen Körper von fast gleichen Eigenschaften von einander zu trennen sind. Was bisher über diesen Gegenstand bekannt geworden, haben wir dem Verdienste des unsterblichen Berzelius zu verdanken, dessen Verfahren mit eben so viel Scharfsinn ausgedacht, als mit ungewöhnlicher Geschicklichkeit ausgeführt worden ist. Aber diese Musteranalysen kommen der Wahrheit, mit Ausnahme des Gehalts an Platin, nicht sehr nahe, denn die gewonnenen übrigen Metalle, namentlich das Iridium und Rhodium waren keineswegs rein, und da sie im Verhältniß zum Platin in nur geringer Menge vorkommen, so geben uns die Resultate der Analysen eine nur unvollkommene Vorstellung von dem Gehalte der Platinerze an den Nebenmetallen des Platins. Berücksichtigt man ferner die große Zahl der Operationen, welchen die Erze unterworfen werden müssen, so wird man meinem Ausspruch gewiß beipflichten, um so mehr, da diese Operationen die Fehlerquellen bedeutend vermehren. Es ist aber bei unsern noch mangelhaften Kenntnissen über diese Metallgruppe gegenwärtig unmöglich, einen Weg ausfindig zu machen, der die Analyse der Platinerze mit der erforderlichen Präcision zu bewerkstelligen möglich macht, welche wir bei der Analyse anderer Mineralien in Anwendung bringen können.

Wenn ich daher hier eine Analysirmethode in Vorschlag bringe, so geschieht es mit dem Vorbehalte, daß auch sie ihre Mängel, aber den Vorzug vor den ältern hat, daß durch die Vereinfachung des Verfahrens eine bedeutende Fehlerquelle eliminirt wird. Bei diesem Verfahren habe ich meine Erfahrungen über die chemischen Verhältnisse der Platinmetalle anzuwenden gesucht und sie dem Zwecke insofern entsprechend gefunden, als sie mir genügende Resultate geliefert haben. Es sind besonders folgende Facta, welche zur Analyse der Platinerze benutzt werden können. 1) Die Unlöslichkeit des Ammonium-Platinchlorides, so wie der ähnlichen Salze des Iridiums, Osmiums und

Rutheniums, ferner des Ammonium-Rutheiumsesquichlorürs, in einer Lösung von Chlorammonium. 2) Die Löslichkeit des Ammonium-Iridium- und Rhodiumsesquichlorürs, so wie des Ammonium-Palladiumchlorürs in Salmiaklösung. 3) Die Reducirbarkeit des Ammonium-Iridiumchlorids in das Sesquichlorürsalz durch Schwefelhydrogen.

Es ist vortheilhaft, größere Mengen Platinerz zur Analyse anzuwenden, nämlich 10 gr., um größere Antheile der in geringer Menge vorkommenden Metalle zu erhalten.

Die Operation zerfällt in zwei Haupttheile: 1) in die Lösung des gereinigten und ausgelesenen Erzes in Königswasser und 2) in die Trennung der einzelnen Metalle. Die erste Operation bewerkstellige ich ganz nach der Anleitung, welche Berzelius darüber in Poggendorff's Annalen Bd. XIII S. 533 gegeben hat, wobei auch die Menge des Osmiums im Destillate bestimmt wird.

Für den zweiten Theil habe ich einen andern Weg eingeschlagen. Die von dem Rückstande gesonderte Lösung des Platinerzes wird in einer Porzellanschale im Wasserbade bis zur Trockene abgeraucht und dann einige Zeit im Sandbade bei 140—150° C. erhitzt, um das Iridiumchlorid in Sesquichlorür zu verwandeln. Dann setzt man etwas Salzsäure hinzu und löst in Wasser; hierauf thut man eine concentrirte Salmiaklösung hinzu, und wirft das Ganze auf ein gewogenes geräumiges Filtrum. Hierauf süßt man mit verdünnter Salmiaklösung aus und zuletzt den adhärirenden Salmiak mit Weingeist von 80 % Alkoholgehalt. Das getrocknete Ammonium-Platinchlorid wird nun gewogen und das Gewicht nach Abzug des Filtrums notirt. Man nimmt nun einige zur Analyse hinreichende Proben von diesem Salze und bestimmt den Gehalt an Platin, welchen man auf die ganze Quantität berechnet. Das auf diese Weise gewonnene Platin enthält nur sehr wenig Iridium und sonst keine Beimengungen. Man löst nun das reducirte Platin nochmals in Königswasser, dem man einen Überschuß von Salpetersäure hinzugefügt hat. Hierbei erhält man einen unlöslichen Rest, welchen man auf einem Filtro sammelt, gut auswäscht, dann mit dem Filtro verbrennt und nach der Reduction mit Wasserstoff wägt, indem man den bekannten Aschenantheil des Filtrums abzieht. Die gewonnene Menge des Iridiums wird auf die ganze Menge des Ammonium-Platinchlorids berechnet. Zur Controle können mehrere Bestimmungen der Art gemacht werden. Das gelöste Platin ist fast vollkommen rein und enthält nur Spuren von Iridium.

Die Mutterlauge der Platinlösung, aus welcher der Platinsalmiak gefällt worden, wird mit dem Spülwasser vermischt und so lange dem Einflusse eines starken Chlorstromes ausgesetzt, bis sie die braunrothe Farbe des Iridiumchlorids angenommen hat. Es befindet sich nämlich in der Lösung das Iridium als Sesquichlorür. Hierauf dampft man im Wasserbade bis zum geringen Volumen ein und läßt bei geringer Wärme Alles völlig austrocknen. Dann zerreibt man die Salzmasse zum feinen Pulver und übergießt sie mit Weingeist von 80 % Alkoholgehalt, wirft es auf ein Filtrum und süßt so lange mit Weingeist aus, bis es vollkommen farblos durchläuft. In dieser Lösung befindet sich alles Eisen und alles Kupfer, das auf die gewöhnliche Weise bestimmt werden kann; von Platinmetallen ist kaum eine Spur vorhanden.

Das unlösliche Salz enthält nun alle Platinmetalle mit Ausnahme des Osmiums; das Ruthenium ist aber in so geringer Menge vorhanden, daß es nicht bestimmt werden kann, daher es auch bei der Analyse nicht zu berücksichtigen ist. Dieses Salz wird nun mit einer verdünnten Salmiaklösung so lange ausgelaugt, bis die anfänglich rothe Lösung farblos durchläuft. Diese Lösung enthält alles Rhodium und Palladium des Salzgemenges; sie wird bis zur Trockene abgeraucht, aus der Schale herausgenommen und in Filtrirpapier von bekanntem Aschengehalt eingewickelt. Man spült den Rest des Salzes mit Wasser in einen Platintiegel hinein und raucht ihn bis zur Trockene ab. Auf diesen trockenen Rückstand legt man den in Papier gewickelten rhodium- und palladiumhaltigen Salmiak und verschließt den Tiegel mit einem Deckel, dann erhitzt man sehr vorsichtig mit der einfachen Weingeistlampe, bis der meiste Salmiak verdampft ist, und steigert die Hitze bis zum schwachen Glühen und Verbrennen des Filtrums. Bei Gegenwart von Platinmetallen verbrennen die Filtra sehr leicht. Hierauf reducirt man mit Wasserstoffgas und bestimmt die Gewichtsmenge der beiden Metalle. Man behandelt sie nun mit Königswasser, wobei Palladium zugleich mit etwas Rhodium gelöst wird. Diese Lösung wird eingeengt fast bis zur Trockene, ein Tropfen Natronlauge hinzugefügt und dann mit Quecksilbercyanid gefällt. Das gut ausgewaschene und getrocknete Präcipitat wird nun geglüht, durch Wasserstoffgas reducirt und gewogen auf Palladium berechnet; die Menge desselben von dem Gewicht des Metallgemenges abgezogen, giebt das Gewicht des Rhodiums.

Endlich ist nun der letzte Rest des unlöslichen Salzes, welcher nur aus Iridium und Platin besteht, zu analysiren. Man nimmt es vom Filtro, wäscht das noch anhängende Salz mit Wasser ab und erhitzt bis zum Sieden, dann thut man Schwefelwasserstoffwasser so viel hinzu, als nöthig ist, das Iridiumchlorid in Sesquichlorür zu verwandeln. Hierauf engt man, ohne zu filtriren, stark ein und vermischt das Ganze mit concentrirter Salmiaklösung. Alles Platin fällt heraus und nur das Iridium bleibt gelöst. Nach einiger Zeit, wenn alles Platin herausgefällt ist, filtrirt man die Lösung vom Niederschlage ab, wäscht diesen mit concentrirter Salmiaklösung gut aus und raucht die Lösung mit dem Auswaschwasser bis zur Trockene ab. Dieses trockene Salz wird auf ähnliche Weise behandelt, wie der rhodiumhaltige Salmiak und das Iridium gewogen. Das Platinsalz wird nun reducirt und seine Menge der ganzen Quantität des berechneten Platins hinzugezählt. Eben so werden die Antheile des gewonnenen Iridiums auf das Ganze berechnet. Man könnte noch das zuletzt gewonnene Platin in Königswasser lösen und, wenn Iridium zurückbleiben sollte, dieses dem ganzen Gehalte hinzurechnen und vom Platingehalte abziehen *).

Diese Methode hat in einigen Partieen Mängel, welche schwer zu beseitigen sind; man erhält nämlich bei Bestimmung des Rhodiums und Palladiums, so wie des Iridiums, aus den Salmiaklösungen eine verhältnißmäßig große Menge Salz, bei dessen Verflüchtigung Verluste unvermeidlich sind. Daher muß man das Salz stets in Papier einwickeln und die Entfernung des Salmiaks bei möglichst schwachem Erhitzen zu bewerkstelligen suchen. Dessenunge-

*) Bei dieser Gelegenheit kann ich nicht unterlassen, noch einige Bemerkungen über die Darstellung der, das Platinerz begleitenden, übrigen Platinmetalle hinzuzufügen. Es ist durchaus unpractisch, beim Arbeiten im Großen aus den Mutterlaugen der Platinerzlösung, nach dem Fällen des Platins mit Chlorammonium, die übrigen Metalle durch Eisen abzuscheiden. Man giebt dabei den Vortheil auf, diese Metalle bereits in Lösung zu haben und ist später gezwungen, diese Lösung mit Aufwand von Kosten und Mühe wieder von Neuem vorzunehmen, während man diese Metalle ohne Weiteres aus jenen Mutterlaugen in Form von Doppelsalzen rein gewinnen kann, wenn man auf die Weise operirt, wie es bei der quantitativen Analyse des Platinerzes von mir angegeben ist. Im Großen gelingt dieses Scheidungsverfahren noch besser als im Kleinen, und es hat vor anderen noch den Vorzug, daß man dabei alles Platin des Erzes, bis auf die letzte Spur gewinnt; daher es denn auch den Anstalten, in welchen Platin aus den Erzen in größerem Maßstabe dargestellt wird, sehr anzuempfehlen ist.

achtet wird wohl Jeder, welcher sich mit der Analyse der Platinerze beschäftigen sollte, diesen von mir vorgeschlagenen, weniger umständlichen Weg einschlagen, der keineswegs unsicherere Resultate giebt, als die älteren Methoden.

Die Analyse der Platinrückstände ist eine der schwierigsten und zeitraubendsten Operationen, denn man hat es hier nicht nur mit den Platinmetallen, sondern mit anderen Mineralien, Chromeisen, Titaneisen und Silicaten zu thun, welche den Gang der Analyse erschweren und die Resultate noch schwankender machen, als die des Platinerzes. Ich habe mich daher gewöhnlich damit begnügt, die durch Behandeln mit Chlor und Kochsalz in der Glühhitze ausziehbaren Bestandtheile zu analysiren, den unlöslichen Rest aber nicht mehr zu berücksichtigen, obgleich noch geringe Antheile der Platinmetalle zurückbleiben. Der sehr feingepulverte Platinrückstand, mit gleichen Gewichtstheilen Kochsalz gemischt, wurde in einer Porzellanröhre mit feuchtem Chlorgas in schwacher Glühhitze behandelt. Hierbei wurde das meiste Osmium, als Osmiumsäure in die mit Wasser gefüllten Recipienten hinübergetrieben. Nach dreimaligem wiederholten Aufschließen mit Chlor konnte nichts mehr an gelösten Platinmetallen erhalten werden. Die gesammten Lösungen, welche neben viel Kochsalz alle Platinmetalle, aber sehr wenig Palladium, nebst viel Eisen und Kupfer enthalten, wurden nun stark eingeengt und mit Chlor behandelt, um den Antheil Iridiumsesquichlorür, welcher als solches sich stets in diesen Lösungen befindet, in Chlorid zu verwandeln. Diese Lösung wird mit einer concentrirten Salmiaklösung vermischt und einige Zeit der Ruhe überlassen. Alles Platin, Iridium, Ruthenium und Osmium fällt heraus, Rhodium, Palladium, Eisen und Kupfer bleiben gelöst. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filtro und wäscht ihn mit Salmiakwasser aus. Die sehr geringe Menge von Rhodium und Palladium in diesen Lösungen ist sehr schwer zu bestimmen. Am geeignetsten ist es, sie aus dieser Lösung mit ameisensaurem Natron zu reduciren und hierauf auf die früher angegebene Weise zu trennen. Aus der übrigen Lösung bestimmt man das Eisen und das Kupfer. Das Salzgemenge der in Salmiaklösung unlöslichen Salze löst man in siedendem Wasser, läßt es einige Zeit kochen und thut einige Tropfen Ammoniak hinzu; Osmium und Ruthenium fallen heraus. Diese werden auf die schon früher von mir angegebene Weise getrennt. Die rückständige Lösung enthält nun noch Platin und Iridium, welche auf die bei der Analyse

der Platinerze angegebene Weise gebrannt werden. Diese Analysirmethode bezieht sich auf die Rückstände a; sie kann auch auf die von b angewendet werden, allein mit weniger genügendem Erfolge, weil dieser Rückstand auf diese Weise schwerer aufschließbar ist; auch habe ich ihn bisher keiner Analyse unterworfen.

Es folgen hier nun die Resultate einiger Analysen, welche theilweise nach diesem Princip schon vor mehreren Jahren ausgeführt worden sind.

I. Analyse eines Platinerzes am Ural aus den goroblagodat'schen Werken.

Platin . . .	85,97
Rhodium . .	0,96
Palladium . .	0,75
Osmium . .	0,54
Iridium . . .	0,98
Eisen	6,54
Kupfer . . .	0,86
Kalk	0,50
Unlösliches .	1,60
	98,70
Verlust . . .	1,30
	100,000

II. Analyse eines amerikanischen Erzes.

Platin . . .	81,02
Rhodium . .	1,98
Palladium . .	0,93
Iridium . . .	0,98
Osmium . .	0,95
Eisen	7,91
Kupfer . . .	0,61
Kalk	Spuren
Unlösliches .	4,40
	98,78
Verlust . . .	1,22
	100,00

III. Analyse eines Osmium-Iridiums in glänzenden sechsseitigen Tafeln.

Osmium . .	27,32
Iridium . . .	55,24
Ruthenium .	5,85
Platin . . .	10,08
Rhodium . .	1,51
Eisen, Palladium, Kupfer	nur Spuren
	100,00

IV. Analyse der Platinrückstände a.

Ruthenium . . .	1,15	Durch Chlor aufschließbare Bestandtheile.
Rhodium	0,95	
Osmium	2,48	
Platin	2,54	
Iridium	15,91	
Eisen	7,43	
Kalk	0,63	
Magnesia	0,43	
Chromoxyd . . .	28,81	Durch's Schmelzen mit Kali aufgeschlossene Bestandtheile.
Eisenoxydul . .	23,—	
Thonerde	5,05	
Kieselerde . . .	8,87	
Kalk u. Magnesia	0,80	
Geringe Reste von Platinmetallen	—	
	98,05	
Verlust	1,95	

Das Osmium-Iridium wurde nach einer Methode analysirt, welche darin bestand, daß das Erz mit Salpeter und Kali in einem Tiegel von Silber aufgeschlossen und aus dieser aufgeschlossenen Masse nach der früheren Anleitung die Metalle geschieden wurden, wobei noch auf Ruthenium Rücksicht genommen werden mußte. Die Menge des Osmiums wurde aus dem Verluste der Analyse der übrigen Körper berechnet. Alles Osmium-Iridium, welches mir bisher unter Händen gekommen ist, enthielt stets bedeutende Mengen Platin und Ruthenium. Diese Analysen gaben mir der Wahrheit nur nahe kommende Zahlen in Beziehung der in geringer Menge vorkommenden Platinmetalle, während die Quantität des Platins wohl als ziemlich richtig anzunehmen ist. Meine Methode hat also nur den Vorzug, daß sie auf einem kürzern Wege zu dem Ziele führt, das bisher erreicht worden ist.

VI.

Über die chemischen Verhältnisse des Rhodiums, verglichen mit denen des Iridiums.

Bei meinen Arbeiten mit dem Rhodium hat sich, ebenso wie beim Iridium, die Wahrscheinlichkeit herausgestellt, daß man bisher nur ausnahmsweise das reine Metall gekannt hat, denn in den Angaben von Berzelius und meinen Erfahrungen über diesen Gegenstand kommen bedeutende Abweichungen vor, welche ich nicht anders zu deuten weiß, als daß in vielen Fällen mit ruthen- oder iridiumhaltigem Rhodium gearbeitet worden sei, was auch schon aus den Reactionsversuchen hervorgeht.

Wenn man das Rhodium durch's Schmelzen mit saurem, schwefelsauren Kali aus den Platinrückständen darstellt, so erhält man es rein von Platin, Ruthenium, Osmium und Iridium, aber es kann dann Palladium, Eisen und Kupfer enthalten, welche jedoch leicht zu beseitigen sind. Diese Operation ist aber zeitraubend und schwierig, giebt eine nur geringe Ausbeute und ist keineswegs dazu geeignet, alles Rhodium auszuziehen. Im Gegentheile, es bleibt nach 10 — 20maligem Schmelzen einer und derselben Portion noch viel Rhodium ungelöst. Die andere Methode, die Platinmetalle in Chlornatriumverbindungen durch's Behandeln mit Chlor und Kochsalz

umzuwandeln und diese mit Alkohol auszuziehen, um dabei das in dieser Flüssigkeit unlösliche Natrium-Rhodiumsesquichlorür zu gewinnen, ist mit gewissen Mängeln behaftet, welche darin bestehen, daß, wenn die Quantität der beigemengten andern Metalle im Verhältniß zum Rhodium groß ist, durch diese die Löslichkeit des Rhodiumsalzes in Weingeist vermittelt wird, und man eine nur geringe Ausbeute erhält, daß ferner das gewonnene Salz nicht rein, sondern iridiumhaltig ist. Raucht man nämlich das Salzgemenge bis zur Trockene ab, so geht ein Antheil des Iridiumchlorids in das Sesquichlorür über, dessen Doppelsalz mit Chlornatrium eben so unlöslich in Weingeist ist, als das Salz des Rhodiums; ja, der Weingeist selbst vermittelt sehr leicht die Bildung dieses Iridiumsalzes, denn er verwandelt sehr leicht und bald das Rhodiumchlorid in Sesquichlorür. Es ist also auf diese Weise schon aus theoretischen Gründen kein reines Rhodiumsalz zu erzielen. Daher ist der von mir bei dem Aufschließen der Platinrückstände b angegebene Weg eingeschlagen worden, um ein reines Rhodiumsalz zur Gewinnung des reinen Metalls zu erhalten. Anfangs bediente ich mich des gewöhnlichen Verfahrens von Berzelius. Die mit Kochsalz aufgeschlossene Masse wurde mit Wasser ausgezogen und die Lösung, nach dem Herauskrystallisiren des Überschusses von Kochsalz, bis zur Trockene abgeraucht, das trockene Salz darauf so lange mit Weingeist von 80 % Alkohol digerirt und ausgewaschen, bis der Weingeist farblos durchlief. Die weingeistige Lösung enthielt neben den übrigen Platinmetallsalzen auch bedeutende Antheile von Rhodiumsalz. Die in Alkohol unlösliche tiefrosenrothe Salzmasse wurde nun in Wasser gelöst und aus dieser Lösung krystallisirte das Natrium-Rhodiumsesquichlorür in tiefkirschrothen, großen geschobenen Octaëdern oder schiefen Prismen, welches sich in Wasser mit schön dunkelhimbeerrother Farbe löste und alle Eigenschaften besaß, welche Berzelius von ihm angiebt. Bei genauerer Prüfung aber mit den mir bekannten Reactionsmitteln bemerkte ich eine nahmhafte Beimengung von Iridium. Diese Beimengung konnte durch Waschen mit Alkohol auf keine Weise weggeschafft werden, denn diese Flüssigkeit löste keine Spur des feinzerriebenen Salzes und blieb vollkommen farblos. Dieses Factum führte mich auf die Vermuthung, daß vielleicht ein Natrium-Iridiumsesquichlorür existire, das mit dem Rhodiumsalze gleiche Zusammensetzung und Form habe, und mit ihm die Unlöslichkeit in Weingeist theile, eine Voraussetzung, welche durch directe

Versuche mit reinem Iridium, aus welchem ich jenes Salz darstellte, sich bestätigt hat. Diese Data gaben Veranlassung zur Darstellungsweise des reinen Ammonium-Rhodiumsesquichlorürs, zu vergleichenden Versuchen über das Iridium und Rhodium und zur Gewinnung des reinen Metalls.

Das Erste, was ich nach Gewinnung des reinen Rhodiums unternahm, war die Wiederholung der Versuche, welche Berzelius zur Darstellung der Hauptverbindungen des Rhodiums gemacht hatte. Es wurde das Metall in einer Kugelröhre mit trockenem Chlorgase in schwacher Glühhitze behandelt, wobei es sich unter Erglühen und starkem Anschwellen sehr rasch mit Chlor verband, indem es eine rosenrothe, in's Bräunliche spielende Farbe annahm. Das Erhitzen wurde eine Stunde lang unterhalten. Das rothe Chlorür des Rhodiums wurde herausgeschüttet und in einem Porzellanmörser zerrieben. Es nahm dabei einen Strich in's Graue an, was deutlich beweist, daß man es hier mit einem Gemenge von unaufgeschlossenem Metall und einer Chlorverbindung desselben zu thun hatte. Das Pulver wurde nun wieder in die Röhre zurückgeschüttet und abermals auf die frühere Weise mit Chlor behandelt. Dieses Zerreiben und wechselweise Behandeln mit Chlor wurde noch dreimal wiederholt, und das letzte Mal zwei Stunden lang erhitzt. Zugleich wurde jedes Mal die Zunahme des Gewichts bestimmt.

Das Resultat war nun folgendes:

1,514 gr. Rhodium absorbirten das	erste Mal	1,010 gr. Chlor.
	zweite "	0,350 gr. "
	dritte "	0,076 gr. "
	vierte "	0,034 gr. "
	fünfte "	0,039 gr. "

Da nun beim Heraus- und Hineinschütten kleine Verluste unvermeidlich waren, so wurde die gewonnene Verbindung analysirt.

0,500 gr. gaben 0,252 Metall und 0,248 Chlor.

		In 100 Theilen berechnet,	gefunden.
Rh_2	= 1304	49,50	50,40
Cl_3	= 1330	50,50	49,60
	2634	100,00	100,00

Man sieht also, daß ich bis nahezu zur Formel des Sesquichlorürs = Rh_2Cl_3 gekommen bin, ohne daß sich von Anfang an

die Farbe der Verbindung veränderte. Es ist also auch kein Grund vorhanden anzunehmen, daß nach dem ersten Glühen sich eine Verbindung von Chlorür mit Sesquichlorür $= 2 RhCl + Rh_2Cl_3$ gebildet habe, wie Berzelius aus seinen Versuchen gefolgert hat. Im Gegentheile, die constante Farbe deutet gerade darauf hin, daß hier nichts Anderes als das gewöhnliche Chlorür sich gebildet habe, denn wir sind gewöhnt, bei allen Platinmetallen die verschiedenen Chlorstufen derselben auch verschieden gefärbt zu erhalten; hätte sich also eine derartige Verbindung anfangs und dann später erst das Sesquichlorür gebildet, so hätten wir diesen Übergang durch einen Farbenwechsel bemerkt haben müssen. Zudem beweist das zerriebene Product der ersten Aufschließung ohne Weiteres die Gegenwart unverbundenen Metalls. Es ist daher das aus diesem Chlorür dargestellte Oxyd von Berzelius $2 RhO + Rh_2O_3$ auch nichts Anderes als ein Gemenge von Metall und Rhodiumsesquioxydul.

Eben so verhält es sich mit dem Iridium, denn auch dieses Metall absorbirt unter gleichbleibender olivengrüner Färbung nach und nach Chlor, bis es nahezu die Zusammensetzung des Sesquichlorürs erreicht. Schon in einer früheren Arbeit habe ich auf diesen Umstand aufmerksam gemacht und nachgewiesen, daß das von Berzelius dargestellte Iridiumchlorür nur ein Gemenge von Metall und Sesquichlorür ist. Bisher ist es mir, ungeachtet aller Mühe, nicht gelungen, weder eine Iridium-, noch eine Rhodiumchlorür-Verbindung darzustellen, was jedoch nicht beweist, daß sie nicht darstellbar seien.

Das auf die früher angegebene Weise dargestellte Rhodiumsesquichlorür ist eine sehr indifferente Substanz, welche von wenigen Körpern afficirt wird. Nur beim starken Rothglühen wird es zu Metall reducirt und selbst Wasserstoff zerlegt es beim Erhitzen nur langsam. Säuren, als concentrirte Salzsäure und Königswasser, lösen beim Sieden nichts davon auf. Concentrirte Kalilauge, längere Zeit damit gekocht, färbt es gelblich und ertheilt ihm eine aufgequollene Beschaffenheit. Kocht man das mit Kali behandelte Sesquichlorür, nach dem Auswaschen, mit starker Salzsäure, so löst sich nur sehr wenig Sesquichlorür mit rosenrother Farbe auf, während der größere, ungelöste Antheil die ursprüngliche Farbe des Sesquichlorürs annimmt. Auch dieses Verhalten dient zum Beweise, daß das von Berzelius erhaltene Product aus Rhodium und Chlor

nicht reines Rhodium enthielt, da dieses sich ganz anders verhielt als meine Verbindung.

Wie mit dem Chlorür, so verhält es sich mit den Gemengen von Oxyden, welche von Berzelius durch's Glühen des Metalls an der Luft gewonnen worden sind. Sie sind keineswegs bestimmte Verbindungen, sondern Gemenge von wechselnden Mengen unoxydirten Metalls mit den Oxyden des Rhodiums. Es ist durchaus nicht möglich, durch dieses Verfahren das Metall vollständig in eine Oxydationsstufe von bestimmter Zusammensetzung zu bringen, denn das reine Rhodium absorbirt keineswegs so leicht Oxygen beim schwachen Glühen, als man bisher geglaubt hat. Meine sehr zahlreichen Versuche haben mich davon überzeugt, daß ruthenhaltiges Rhodium diese Eigenschaft in hohem Grade besitzt und daß das Ruthenium in dieser Beziehung dem Rhodium voransteht. Aber auch bei ihm hat man es stets mit Gemengen von Metall und Oxyd zu thun.

Wenn Rhodium mit Salpeter und Kali geglüht wird, so schwillt es, nach Berzelius, zu einer kaffeebraunen Masse an und ist nun in Rhodiumsesquioxydul verwandelt, das, mit Wasser und mit Säuren ausgewaschen und getrocknet, ein graugrünliches Sesquioxydulhydrat gegeben hat. Dieser Versuch scheint mir den Beweis zu liefern, daß das dazu verwendete Rhodium höchst wahrscheinlich nicht rein war, denn meine Versuche, welche im Allgemeinen ähnlich ausfielen, haben doch im Einzelnen andere Resultate gegeben. Es stand mir bedeutend mehr Material zu Gebote als Berzelius, daher ich denn auch meine Versuche öfterer wiederholen und controliren konnte. 10 gr. vollkommen reines Rhodium wurde mit 6 Unzen Salpeter und einer Unze Ätzkali in einem Tiegel von Silber eine Stunde hindurch der Rothglühhitze ausgesetzt. Die geschmolzene Masse war kaffeebraun; sie wurde anfangs mit Wasser, dann mit Salzsäure und endlich mit Königswasser ausgezogen, aber nichts löste sich, auch veränderte es seine Farbe selbst nach dem Trocknen nicht. Auch Ätzkalilösung wirkt in der Siedehitze nicht darauf ein und das damit behandelte Oxyd bleibt nach wie vor in Säuren unlöslich *). Es ist nach dem Trocknen bei 100° C. was-

*) Die Unlöslichkeit des mit Salpeter und Kali geschmolzenen Rhodiums in allen Auflösungsmitteln könnte nun selbst für analytische Zwecke als ein Mittel angewendet werden, das Iridium vom Rhodium auf diese Weise zu trennen; auch habe ich in einer frühern Mittheilung diese Trennungsweise anempfohlen. Neuere

serleer, enthält nur 2,5 % hygroskopisches Wasser. Beim Zerreiben dieses Oxyds nahm es eine in's Graue spielende Farbe an, was mich veranlaßte anzunehmen, daß die Oxydation nicht vollständig erfolgt, sondern daß noch Metall vorhanden sei. Aber die Analysen gaben mir Resultate, welche der Zusammensetzung Rh_2O_3 entsprachen. Um nun sicher zu gehen, unterwarf ich das Oxyd einer nochmaligen Schmelzung mit Salpeter und Kali, und erhielt nun ein Oxyd von einer dem früheren Oxyde ganz gleichen Farbe, welches die Zusammensetzung RhO_2 hatte, also das noch unbekannte Oxyd des Rhodiums, gleich zusammengesetzt mit den höheren Oxyden der übrigen Platinmetalle, war. Endlich schmolz ich das Sesquioxydulhydrat des Rhodiums mit Kali und Salpeter zusammen und erhielt ein ganz gleiches kaffeebraunes Oxyd, das ebenfalls die Formel RhO_2 hatte. Alle diese Oxyde mußten zur Entfernung des damit verbundenen Kali's einige Zeit mit concentrirter Salpetersäure digerirt werden.

Da nun mein Oxyd wasserleer war und constant seine braune Farbe behielt, so muß ich aus der grünen Färbung des Oxyds von Berzelius schließen, daß Iridium als Beimengung vorhanden war, denn dessen blaues Oxyd giebt mit der braunen Farbe des Rhodiumoxyds die grüne Nüance. Daher konnte auch die Analyse des Oxyds, selbst wenn es die Zusammensetzung RhO_2 hatte, die Formel Rh_2O_3 geben, da das doppelt so schwere Iridium, auf Rhodium berechnet, ein Minus von O geben mußte.

Die Analyse des Oxyds wurde auf folgende Weise bewerkstelligt. Das in einem Platinschiffchen abgewogene Oxyd wurde in die Mitte einer Glasröhre hineingeschoben, welche mit dem einen Ende mit einem Apparat verbunden war, welcher trockenes Kohlensäuregas

---

Versuche aber haben mich von der Unbrauchbarkeit dieses Verfahrens überzeugt, denn auch hier, wie in vielen andern Fällen, wird die ursprüngliche Eigenschaft des Rhodiumoxyds, seine absolute Unlöslichkeit, durch die Gegenwart des Iridiums modificirt und das Rhodiumoxyd, wenn nicht vollkommen, so doch theilweise löslich gemacht. Durch Unvorsichtigkeit waren 2,8 gr. reines Rhodium in ein Gefäß geschüttet worden, das 8 gr. reines Iridium in Pulverform enthielt. Um das Rhodium aus diesem Gemenge zu trennen, schmolz ich es mit 60 gr. Salpeter und 10 gr. Ätzkali zusammen und, nachdem der Salpeter ausgelaugt worden war, löste sich fast Alles in Königswasser, während nur 0,526 gr. Rhodiumoxyd unlöslich zurückblieben. In der Lösung konnte die Gegenwart des Rhodiums leicht nachgewiesen werden.

lieferte, das andere Ende wurde mit einem Chlorkaliumrecipienten verbunden. Während eines regelmäßigen Stromes von Kohlensäure wurde das Oxyd bis zum schwachen Glühen erhitzt. Es zeigte sich nur ein schwacher Anflug von Wasserdämpfen, welche in den Recipienten hinübergetrieben wurden. Nach dem Erkalten hatte das Oxyd seine Farbe unverändert beibehalten und nur Wasser, kein Sauerstoff verloren. Nach Wägung des Recipienten und des Oxyds wurde dieses in einen andern ähnlichen Apparat gebracht, welcher Wasserstoffgas lieferte. Die Reduction erfolgte nur langsam, man mußte eine halbe Stunde lang mit der Lampe mit doppeltem Luftzuge erhitzen, bis die Reduction vollständig erfolgte und keine Wasserdämpfe mehr die Röhre beschlugen.

I. 1,000 gr. gaben 0,028 gr. Wasser, 0,226 Sauerstoff, 0,746 Metall.
II. 0,947 gr. „ 0,028 gr. „ 0,216 „ 0,703 „

	In 100 Theilen berechnet,	gefunden. I.	II.
Rh = 652	76,52	76,74	76,49
O_2 = 200	23,48	23,26	23,51
852	100,00	100,00	100,00

Rhodiumsesquioxydulhydrat. $Rh_2O_3 + 5HO$. Berzelius beschreibt diese Verbindung als einen Körper von schmutzig grünlichgrauer Farbe mit einem Strich in's Gelbe. Auch diese Angabe beweist, daß das dazu angewendete Rhodium iridiumhaltig gewesen sein muß, denn eine ähnliche Farbe hat das unreine mit Iridiumoxyd vermischte Rhodiumoxyd.

Man erhält diese Verbindung, wenn man reines Natrium-Rhodiumsesquichlorür mit nicht überschüssiger Kalilauge vermischt und der Ruhe überläßt. Erst nach und nach erfolgt die Reaction; es trübt sich unter Gelbfärbung die rothe Flüssigkeit und es fällt ein tief rosenrother Niederschlag heraus, welcher aus dem Sesquioxydulhydrat und dem Kalisalze des Rhodiumsesquichlorürs besteht. Nach einiger Zeit wird auch dieses vom freien Kali zersetzt und der Niederschlag nimmt eine schön citronengelbe Farbe an, während noch viel Oxyd mit gelber Farbe gelöst bleibt. Dieser gelbe Niederschlag, welcher in der Farbe dem Kalium-Platinchloride sehr ähnlich ist, muß gut ausgewaschen werden und stellt nach dem Trocknen ein blaß-

gelbes Pulver dar. Beim Erhitzen verliert es Wasser und geht in das schwarze wasserleere Sesquioxydul über, das durch Wasserstoffgas bei schwachem Erhitzen leicht reducirt wird. Es löst sich außerordentlich leicht in allen Säuren und bildet gelbe, nicht krystallinische Salze von herbem Geschmack. Es löst sich, besonders im frisch dargestellten, feuchten Zustande, außerordentlich leicht in concentrirter Kalilauge, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser theilweise wieder heraus. Es ist stets kalihaltig und enthält davon 2—3 %.

Die Analyse wurde auf die früher angegebene Weise bewerkstelligt, wobei jedoch das Metall vor dem Wägen vom Kali befreit werden mußte. Die Resultate der Analysen sind nach Abzug des Kali's berechnet.

I. 1,016 gr. gaben 0,260 gr. Wasser, 0,142 Sauerstoff, 0,604 Metall.
II. 1,008 gr. „ 0,258 gr. „ 0,140 „ 0,599 „

		In 100 Theilen berechnet,	gefunden. I.	II.
Rh 2.	= 1304	60,19	59,45	59,42
O 3.	= 300	13,84	13,97	13,88
HO 5.	= 562,5	25,97	25,59	25,60
	2166,5	100,00		

Wird dieses Oxyd im frisch gefällten Zustande in Ätzkali gelöst und dann Chlor hineingeleitet, so fällt nach einiger Zeit ein gallertartiger, schwarzgrüner Niederschlag heraus, welcher mehr Sauerstoff als das Sesquioxydul enthält, sich in Salzsäure mit grüner Farbe löst und beim Erhitzen unter Chlorentwickelung in das gewöhnliche rothe Sesquichlorür übergeht. Die Analyse dieses interessanten Oxyds hat keine befriedigenden Resultate gegeben, weil der bedeutende Gehalt an Kali der Untersuchung hindernd in den Weg tritt. Zweimal habe ich den Gegenstand wiederholt aufgenommen, aber nur mit unsicheren Resultaten, welche indeß beweisen, daß es nicht das Oxydhydrat, $RO_2 + aq$? sondern eine Verbindung von beiden bekannten Oxyden ist. Vielleicht gelingt es mir, bei nochmaliger Wiederholung der Versuche, die Zusammensetzung festzustellen. Vielleicht ist es $= Rh_2O_3 + RhO_2$, was mit den Resultaten der Analyse sehr nahe zusammentrifft.

Fällt man die Lösung des Natrium-Rhodiumsesquichlorürs mit Ammoniak, ohne einen bedeutenden Überschuß anzuwenden, so sind

die Erscheinungen und der Erfolg dieselben, wie beim Kali; es fällt citronengelbes Sesquioxydulhydrat heraus, dem nur geringe Antheile von einer Ammoniakverbindung des Chlorürs beigemengt sind. Berzelius hat aus dem Verhalten dieses Körpers geschlossen, daß es eine Verbindung des Oxyds mit Ammoniak sei, was schon deswegen unstatthaft ist, weil die Verbindung des Sesquioxyduls mit Ammoniak in Wasser löslich und eine starke Base ist. Die Analyse hat ihre wahre Natur herausgestellt.

1,004 gr. desselben gaben 0,588 Metall, 0,020 Ammoniak und 0,048 Chlor; also 58,8 % Metall, fast so viel als das reine Sesquioxydulhydrat.

Es mußten ferner die Doppelsalze des Rhodiumsesquichlorürs untersucht werden, da in den Ergebnissen der Untersuchungen von Berzelius sich eine Anomalie ihrer Zusammensetzung herausgestellt hatte, deren Grund nicht einleuchtend ist, denn während das Natriumsalz die Formel $Rh_2Cl_3 + 3 NaCl$ hatte, waren das Kalium und Ammoniumsalz nach folgenden Formeln zusammengesetzt: $Rh_2Cl_3 + 2 KCl$ und $Rh_2Cl_3 + 2 NH_4Cl$. Meine Versuche sind mit Ausnahme des Wassergehalts mit denen von Berzelius vollkommen übereinstimmend ausgefallen, aber es hat sich das interessante Factum ergeben, daß es zwei Reihen von Rhodiumsalzen giebt, von welchen die eine dem Natrium, die andere dem Kalisalze entspricht, was diese Anomalie vollkommen ausgleicht.

Diese Reihen sind nun folgende:

Erste Reihe: $Rh_2Cl_3 + 3 NaCl + 24 HO$ (nicht 18 aq.).
$Rh_2Cl_2 + 3 KCl + 6 HO$.
$Rh_2Cl_3 + 3 NH_4Cl + 3 HO$.

Zweite Reihe: $Rh_2Cl_3 + 2 NaCl + aq.$? (diese Verbindung ist noch nicht dargestellt)
$Rh_2Cl_3 + 2 KCl + 2 HO$.
$Rh_2Cl_3 + 2 NH_4Cl + 2 HO$.

Es folgt aus der Übereinstimmung meiner Analysen mit denen von Berzelius, daß in diesen Salzen, besonders in denen, aus welchen er das Atomgewicht des Rhodiums bestimmte, das Metall rein gewesen sein muß, und daß zu anderen Versuchen ein Rhodium angewendet worden sei, das minder rein war.

Zur Darstellung des gewöhnlichen Rhodiumsalzes wurde das Metall zuvörderst in einer Porzellanröhre bei Glühhitze mit Chlor behandelt, um es zuvor in Sesquichlorür zu verwandeln, dann ein

Theil desselben mit zwei Theilen Kochsalz gemischt und abermals mit Chlor erhitzt. Auf diese Weise gelingt es besser, das Metall aufzuschließen, als auf die gewöhnliche, denn das Gemenge in der Röhre schmilzt sehr leicht, bevor noch das Chlor Zeit gewonnen hat, auf das Metall gehörig einzuwirken und zu der geschmolzenen Substanz hat das Chlor nur oberflächlich einen Zutritt, so daß nur ⅓ oder die Hälfte des angewendeten Metalls aufgeschlossen wird. Ist aber das Sesquichlorür schon gebildet, so erfolgt das Aufschließen sehr leicht und ein nur geringer Theil des Metalls bleibt ungelöst zurück. Aus der Lösung der aufgeschlossenen Masse krystallisirt das Salz sehr leicht in großen triklinometrischen Prismen heraus, welche stark glänzend sind und eine tiefkirschrothe, in's Schwärzliche spielende Farbe haben, leicht löslich in Wasser und vollkommen unlöslich in Weingeist sind. Bei 50° C. schmelzen sie in ihrem Krystallwasser, verwittern außerordentlich leicht an der Luft, werden undurchsichtig und nehmen eine dunkelrosenrothe Farbe an. Im vollkommen zerfallenen Zustande haben sie 20 Äq. Wasser verloren und schmelzen nun erst bei der Glühhitze; in der Weißglühhitze wird das Metall reducirt. Es enthält nicht 18, sondern 24 aq. Wasser, wenn man es nur einige Stunden nach der Darstellung, nachdem man die Krystalle durch Abreiben mit einem trockenen Tuche möglichst von Feuchtigkeit befreit hat, analysirt. Berzelius hatte sein pulverförmiges Salz mit Alkohol ausgewaschen, wobei es vielleicht 6 Äq. Wasser verlieren kann. Die Analyse des Salzes hat folgende Resultate gegeben:

I. 1,003 gr. gaben 0,358 gr. Wasser; 0,179 gr. Chlor; 0,172 Rhodium und 0,296 Kochsalz.

II. 1,088 gr. gaben 0,373 gr. Wasser; 0,193 gr. Chlor; 0,189 Rhodium und 0,320 Kochsalz.

III. 0,885 gr. verloren beim Verwittern über SO^3 0,310 gr. aq. und dann noch bei 200° C. 0,063 gr.

		In 100 Theilen		
		berechnet:	gefunden:	
			I.	II.
Rh 2.	1304	17,33	17,14	17,42
Cl 3.	1330	17,67	17,84	17,78
NaCl 3.	2199	29,24	29,51	29,30
HO 24.	2700	35,76	35,69	34,40
	7524	100,00		

Ammonium-Rhodiumsesquichlorür ($Rh_2Cl_3 + 3\,NH_4Cl + 3\,HO$) kann aus dem Natriumsalze dargestellt werden, wenn man es in Wasser löst und mit concentrirter Salmiaklösung vermischt. Beim freiwilligen Verdunsten an einem warmen Orte krystallisirt das Salz sehr schön heraus. Auch kann es gleich direct aus den Platinrückständen auf die bei b angegebene Weise rein dargestellt werden. Es hat die Farbe des Natronsalzes, krystallisirt aber in schiefen vierseitigen rhombischen Säulen, deren spitzere Kanten durch kleine Flächen abgestumpft sind; die Enden sind zweiflächig zugespitzt. Es ist leicht löslich in Wasser, doch etwas schwerer löslich als das Natronsalz, löst sich in verdünnter Salmiaklösung, ist unlöslich in Weingeist. Es kann bis 200° C. ohne Zersetzung erhitzt werden, wobei es jedoch nicht alles Wasser verliert. In der Glühhitze läßt es reines Rhodium zurück, das die Form der Krystalle behält. Das Salz verwittert nicht.

Anal. I.	6,038 gr.	gaben beim Erhitzen		1,601 Metall.	
II.	1,000 gr.	„	„	0,265 „	0,534 Chlor.
III.	1,000 gr.	„	„	0,267 „	0,532 „

In 100 Theilen

		berechnet:	gefunden: II.	III.	I.
Rh 2.	1304	26,20	26,50	26,70	26,51 *)
Cl 6.	2660	53,45	53,40	53,20	
NH_4 3.	675	13,56	—	—	
HO 3.	337,5	6,79	—	—	
	4976,5	100,00			

Kalium-Rhodiumsesquichlorür. $Rh_2Cl_3 + 3\,KCl + 6\,HO$. Wenn man zu einer Lösung von Natriumsalz Chlorkalium hinzufügt, so krystallisirt sehr bald das Kaliumsalz, aber das der zweiten Reihe heraus. Man muß daher zur Darstellung des obigen Salzes einen Umweg einschlagen und Rhodiumsesquioxydulhydrat in Salzsäure auflösen, zugleich eine concentrirte Auflösung von Chlorkalium hinzufügen und dann der freiwilligen Verdunstung überlassen. Aus der gelben, nach und nach roth werdenden Lösung krystallisirt nach einigen

*) Die größere Menge des Metalls, nämlich $\frac{1}{3}$ % mehr als nach der Formel erforderlich ist, rührt daher, daß das Salz von seinen 3 Äquiv. Wasser an trockener Luft etwas abgiebt, ohne eigentlich zu zerfallen. Dieser Umstand macht auch die genaue Bestimmung des Wassergehalts der übrigen Salze schwierig.

Wochen das Salz in triklinometrischen glänzenden dunkelrothen Prismen heraus. Es ist bedeutend schwerlöslicher in Wasser als die anderen Salze, verwittert an der Luft, indem es undurchsichtig und heller roth von Farbe wird, und dabei 3 Äq. Wasser verliert.

Analyse: 1,160 gr. gaben 0,126 gr. Wasser, 0,250 Rhodium, 0,254 Chlor und 0,520 Chlorkalium.

		In 100 Theilen berechnet:	gefunden:
Rh 2.	1304	21,36	21,55
Cl 3.	1330	21,78	21,89
KCl 3.	2796,5	45,80	44,83
HO 6.	675	11,06	10,86
	6105,5	100,00	

Die Salze dieser Reihe zeichnen sich durch die dunkelhimmbeerrothe, in's Violette spielende Farbe ihrer Lösungen aus. Werden diese Lösungen bis zum Sieden erhitzt, oder bleiben sie einige Zeit stehen, so ändert sich die Farbe in ein weniger schönes Roth um, das etwas in's Bräunliche spielt. Diese Veränderung erkläre ich mir aus dem Übergange der ersten Reihe in die zweite, deren Salze schwerer löslich sind und deren Auflösungen die bezeichnete minder schöne Farbe haben. Man bemerkt diesen Übergang sehr leicht an dem Ammoniumsalze, welches in der Lösung anfänglich wenig salzig, sodann metallisch bitter schmeckt; nach dem Erhitzen ist der Geschmack nach freiem Salmiak ganz unverkennbar. Das Natronsalz dieser Reihe habe ich bisher nicht erhalten können, dessenungeachtet ist es wahrscheinlich, daß auch dieses existire, denn es zeigt ebenfalls jenen Farbenwechsel.

Das Kalisalz ($Rh_2Cl_3 + 2\,KCl + 2\,HO$) ist schon von Berzelius dargestellt und analysirt worden; es bildet sich, wenn zur Lösung des Natriumsalzes Chlorkalium hinzugefügt wird. Es krystallisirt in kleinen braunen triklinometrischen Prismen, welche ziemlich schwer löslich in Wasser sind und nicht verwittern.

Analyse: 1,000 gr. gaben 0,276 Rhodium, 0,281 Chlor, 0,391 Chlorkalium und 0,049 Wasser.

		In 100 Theilen berechnet:	gefunden:
Rh 2.	1304	27,60	27,60
Cl 3.	1330	28,16	28,10
KCl 2.	1865	39,48	39,10
HO 2.	225	4,76	4,90
	4724	100,00	

Das Ammoniumsalz ($Rh_2Cl_3 + 2NH_4Cl + 2HO$) ist ebenfalls von Berzelius dargestellt und analysirt worden. Man gewinnt es, wenn man die Lösung des Salzes der ersten Reihe bis zum Sieden erhitzt, etwas abraucht und dann erkalten läßt. Es krystallisirt in kurzen Prismen oder sechsseitigen Tafeln, ist schwerer löslich in Wasser als das Salz erster Reihe und hat eine hellere Farbe.

Analyse: 1,000 gr. gaben 0,312 Metall, 0,526 Chlor und 0,102 Ammonium.

			In 100 Theilen	
			berechnet:	gefunden:
Rh	2.	1304	31,08	31,20
Cl	5.	2216,5	52,78	52,60
NH_4	2.	450	10,71	10,20
HO	2.	225	5,43	5,95
		4195,5	100,00	

Diesen Doppelsalzen kann man noch andere, wenn gleich nicht analysirte Verbindungen hinzufügen, welche erhalten werden, wenn die Lösungen beider Reihen von Rhodiumsalzen mit salpetersaurem Silberoxyde, salpetersaurem Quecksilberoxydule und essigsaurem Bleioxyde gefällt werden. Sie sind alle unlöslich in Wasser und haben eine hellrosenrothe Farbe.

Erste Reihe $Rh_2Cl_3 + 3AgCl$.	Zweite Reihe $Rh_2Cl_3 + 2AgCl$.
$Rh_2Cl_3 + 3Hg_2Cl$.	$Rh_2Cl_3 + 2Hg_2Cl$.
$Rh_2Cl_3 + 3PbCl$.	$Rh_2Cl_3 + 2PbCl$.

Ein höheres Chlorid oder Doppelsalze desselben habe ich bisher nicht darstellen können, denn durch kein Oxydationsmittel, weder Chlor noch Königswasser und chlorsaures Kali und Salzsäure verändert sich das Sesquichlorür.

Vergleicht man die Formeln der ersten Reihe der Rhodiumsalze mit den von mir dargestellten Iridiumsalzen, $Ir_2Cl_3 + 3KCl + 6HO$ und $Ir_2Cl_3 + 3AgCl$, so läßt sich schon im Voraus vermuthen, daß eine ähnliche Reihe von diesen darstellbar sei. Es hat sich auch in der That herausgestellt, daß eine vollkommene Isomorphie und gleiche Zusammensetzung der Iridium- und Rhodiumsesquichlorür-Doppelsalze obwaltet, so daß diese Salze so große Ähnlichkeit in Form und Eigenschaften besitzen, daß nur die Farbe, welche bei jenen olivengrün, bei diesen dunkelroth ist, als unterscheidendes Merkmal dienen kann. Es krystallisiren ferner diese Salze mit einander in allen möglichen Verhältnissen ohne Formänderung zusammen und

haben dann eine braunrothe Farbe. Durch diese Isomorphie der Salze beider Metalle, welche bisher nicht beobachtet worden, ist von Karmrodt und Urlaub*) eine ungewöhnliche Formel des Natrium-Iridiumsesquichlorürs, nämlich $Ir_2Cl_3 + 4 NaCl + 27 HO$ aufgestellt, welche offenbar unrichtig sein muß, obgleich die Analysen, aus welcher sie berechnet worden, richtig sein können. Dieses Salz ist nämlich nichts Anderes als ein solches Gemenge von Rhodium und Iridiumsesquichlorür-Natrium, denn es wurde nicht aus reinem Iridium, sondern aus einem Platinrückstande dargestellt, welcher stets Rhodium enthält. Die braune Farbe, welche jene Chemiker an ihrem Salze bemerkten, bürgt für die Richtigkeit meiner Behauptung, denn die reinen Iridiumsalze dieser Chlorstufe sind stets rein olivengrün. Auch ich habe direct aus den Platinrückständen ein solches braunes rhodiumhaltiges Iridiumsalz dargestellt, dessen Analyse mir Resultate gab, welche mit jenen von Karmrodt und Urlaub sehr gut übereinstimmten. Es versteht sich von selbst, daß, wenn in diesem Salze als Beimengung ein Metall vorkommt, dessen Atomgewicht nur halb so groß, als das des Iridiums ist, daß bei der Berechnung der Resultate der Analyse auf Iridium ein Plus von Chlor, Kalium und Wasser sich ergeben muß, wenn man die Äquivalente dieser Körper auf das des Iridiums bezieht.

Das reine **Natrium-Iridiumsesquichlorür** ist, wie schon angeführt, ein olivengrünes Salz, das mit dem Rhodiumsalze gleiche Zusammensetzung und gleiche Form hat $= Rh_2Cl_3 + 3 NaCl + 24 HO$. Es krystallisirt in geschobenen Oktaëdern oder triklinometrischen Prismen, schmilzt bei 50° C. in seinem Krystallisationswasser, verwittert sehr leicht an der Luft, wird undurchsichtig und hellolivengrün, indem es 20 Äq. Wasser verliert. In Weingeist ist es absolut unlöslich, so daß ihm keine der Haupteigenschaften des Rhodiumsalzes abgeht.

Man stellt sich dieses Salz aus reinem Iridium ganz auf die Weise dar, wie das ihm entsprechende Rhodiumsalz, mit dem Unterschiede, daß man in die Lösung der aufgeschlossenen Masse, welche das meiste Iridium als Chlorid enthält, so lange einen Strom von Schwefelhydrogen hineinleitet, bis die dunkelbraunrothe Farbe des Chlorids in die olivengrüne des Sesquichlorürs umgewandelt worden; aus der Auflösung krystallisirt dann das Salz in großen Krystallen heraus.

1) Annalen der Chemie und Pharmacie von Liebig und Wöhler. Bd. LXXXI, S. 120—122.

Analyse I. 1,000 gr. Salz gaben 0,306 HO, 0,157 Chlor, 0,284 Metall und 0,253 Kochsalz.

Analyse II. 1,000 gr. Salz gaben 0,307 HO, 0,157 Chlor, 0,283 Metall und 0,261 Kochsalz.

		In 100 Theilen berechnet:	gefunden: I.	II.
Ir 2.	2464	28,34	28,40	28,30
Cl 3.	1330	15,30	15,70	15,70
NaCl 3.	2199	25,29	25,30	26,10
HO 24.	2700	31,07	30,60	30,70
	8693	100,00		

Ammonium-Iridiumsesquichlorür ($Ir_2Cl_3 + 3\,NH_4Cl + 3\,HO$) gewinnt man aus der Lösung des vorhergehenden Salzes, wenn man sie mit concentrirter Salmiaklösung vermischt und langsam verdunsten läßt, oder man löst unreines Ammonium-Iridiumchlorid, das jedoch kein Rhodiumsalz enthalten darf, in Wasser und reducirt durch HS, dann vermischt man die Lösung mit concentrirter Salmiaklösung, sondert das Ammoniumplatinchlorid ab und läßt es beim langsamen Verdampfen krystallisiren. Dieses Salz hat die Form und die Eigenschaften des entsprechenden Rhodiumsalzes, unterscheidet sich nur durch seine dunkelolivengrüne Farbe, krystallisirt mit jenem Salze in allen möglichen Verhältnissen zu braunroth gefärbten Säulen.

Analyse I. 1,186 gr. gaben 0,062 Wasser.
" II. 1,503 gr. " 0,082 "
" III. 1,186 gr. " 0,475 Metall und 0,517 Chlor.
" IV. 1,342 gr. " 0,542 " " 0,585 "

		In 100 Theilen berechnet:	gefunden: I. u. III.	II. u. IV.
Rh 2.	2464	40,15	40,05	40,37
Cl 6.	2660	43,34	43,59	43,59
NH_4 3.	675	11,—	—	—
HO 3.	337,5	5,51	5,22	5,45
	6136,5	100,00		

Kalium-Iridiumsesquichlorür. $Ir_2Cl_3 + 3\,KCl + 6\,HO$. Dieses Salz habe ich schon in einer früheren Abhandlung beschrieben und die Data seiner Analyse mitgetheilt. Hier habe ich nur zu bemerken, daß ich den früheren Weg der Darstellung durch Reduction des

Kalium-Iridiumchlorids mittelst schwefeliger Säure verlassen, und den zweckmäßigeren, die Anwendung von Schwefelhydrogen eingeschlagen habe, wobei man nur das reine Salz und keine anderweitigen Verbindungen des Iridiums erhält. Man übergießt daher Kalium-Iridiumchlorid mit Wasser und erhitzt unter Hinzufügung von mit Schwefelhydrogen gesättigtem Wasser so lange, bis alles Salz gelöst ist und die Lösung eine olivengrüne Farbe angenommen hat; dann thut man Chlorkalium hinzu und läßt krystallisiren. Hierbei kann man das Salz in großen schiefen rhombischen Prismen gewinnen, während man nach der älteren Darstellungsweise nur sehr kleine Krystalle erhält. Auch aus der mit Kochsalz und Chlor aufgeschlossenen Iridiumlösung kann man, nach Reduction mit Schwefelhydrogen und Zusatz von Chlorkalium, das Salz gewinnen.

Die zweite Reihe der Iridiumsalze ist schwieriger darzustellen, als die des Rhodiums; sie krystallisiren wenjger leicht und man erhält stets Gemenge der ersten und zweiten Reihe; daß sie aber existiren, geht daraus hervor, daß eine bis zum Sieden erhitzte concentrirte Lösung der ersten Reihe ein minder dunkelgefärbtes olivengrünes Salz giebt, das weniger von dem Chloride des Alkalimetalls enthält, als die Salze der ersten Reihe, wenn gleich dieses Weniger kein ganzes Äquivalent ist. Bei Versuchen in größerem Maßstabe wird es gewiß gelingen, auch diese Salze in reinem Zustande darzustellen.

Wir hätten also auch für das Iridium die den Rhodiumsalzen entsprechenden Reihen.

$Ir_2Cl_3 + 3\,NaCl + 24\,HO.$	$Ir_2Cl_3 + 3\,AgCl.$
$IrCl_3 + 3\,KCl + 6\,HO.$	$IrCl_3 + 3\,Hg_2Cl.$
$IrCl_3 + 3\,NH_4Cl + 3\,HO.$	$IrCl_3 + 3\,PbCl.$

Die zweite Reihe muß noch dargestellt werden.

VII.

Über die Platinbasen.

Mit der Entdeckung der Salze von Groß eröffnete sich eine Reihe sehr merkwürdiger Platinverbindungen, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker so sehr in Anspruch nahmen, daß kurz darauf Reiset, Peyrone, Rajewsky, Laurent und Gerhardt sich mit dem Studio dieser Körper beschäftigten und diese Reihe durch

neue Glieder ansehnlich vermehrten. Seit Kurzem haben uns Skoblikow und Hugo Müller mit zwei neuen derartigen basischen Verbindungen, mit der Iridium- und Palladiumbase bekannt gemacht, und diesen kann ich noch zwei andere, die Base des Rhodiums und eine zweite des Iridiums, hinzufügen, indem ich zugleich auf dem Wege bin, ähnliche Verbindungen des Ruthens und des Osmiums darzustellen. Wenn sich bei den bereits bekannten Basen dieser Reihe eine so verschiedene Deutung ihrer rationellen Zusammensetzung herausgestellt hat, so ist dieses bei den neuen Basen keineswegs der Fall; sie lassen nur eine Deutung zu, welche die gangbare Theorie über die Zusammensetzung solcher Körper geradezu umkehrt, und eine der früheren Ansicht vollkommen entgegengesetzte nothwendig macht. Bei den bekannten Basen der Platinmetalle, in welchen wir die Oxyde RO mit einem Äquivalent Ammoniak verbunden antreffen, war es schwer zu bestimmen, von welchen der beiden Componenten die Basicität jener alkalischen Körper abhängig sei, denn beide Glieder haben gleiche Berechtigung. Man hat sich aber sehr bald für das Ammoniak entschieden, indem man ihm vorzugsweise die Basicität vindicirte und die Formeln nach der Ammoniumtheorie einrichtete. Bei den Basen, welche auf ein Äquiv. RO zwei Äquiv. Ammoniak enthielten und nur ein Äq. Säure sättigten, konnte man schon vermuthen, daß die Sättigungscapacität der Basen nicht vom Ammoniak abhängig sei; allein der gewaltige Einfluß, den die Ammonium- und Amidtheorie damals auf die Deutung der Zusammensetzung organischer Basen ausübte, impfte diese Theorie auch den Platinbasen ein, und man suchte nun auch diese zweiatomigen Ammoniakbasen nach der Amid- und Ammoniumtheorie zu formuliren. Anders muß es sich aber mit den Verbindungen des Ammoniaks mit den Metalloxyden von der Formel R_2O_3 verhalten; hier wird die Entscheidung minder schwierig, denn hier ließe sich leicht nachweisen, ob die Sättigungscapacität dieser Verbindungen abhängig sei von der Zahl der Sauerstoffäquivalente des Metalloxyds oder von dem Atomencomplexe, welchen das Ammoniak bildet. Diese Betrachtung führte mich auf den Gedanken, die so constanten Verbindungen des Rhodium- und Iridiumsesquichlorürs zur Darstellung solcher Basen zu benutzen und der Erfolg hat gelehrt, daß, wie ich vermuthete, die Sättigungscapacität dieser Basen von dem Metalloxyde abhängig ist, während das Ammoniak hier als Base eine passive Rolle spielt; zugleich sieht man, daß bei einer solchen Zusammensetzung des

Metalloxyds die Anwendung der Ammoniumtheorie ganz unzuläſsig wird.

So folgerecht auch die sauerstofffreien organischen Basen sich in die Amid- und Ammoniumtheorie fügen, so überzeugend auch die schönen Entdeckungen von Wurtz und Hoffmann diese Theorie als eine der schätzbarsten Errungenschaften der neueren Chemie feststellen, so ist doch die Anwendung derselben auf die Platinbasen weniger glücklich gewesen, indem sie hier zu den sonderbarsten Deutungen, welche mit den Thatsachen selten im Zusammenhange standen, Veranlassung gab. Um diesen Ausspruch zu motiviren, erlaube ich mir folgende Betrachtung anzustellen.

Der Ausgangspunkt dieser Basen ist das grüne Salz von Magnus $PtCl, NH_3$, eine Verbindung, welche von den meisten Chemikern als aus Ammoniak und Platinchlorür bestehend betrachtet wird, was auch der Entstehungsweise entspricht und in vielen andern Verbindungen von Metallchloriden mit Ammoniak seine Analogie findet. Wir können uns aber auch eine andere Vorstellung von der Zusammensetzung dieses Salzes machen, nämlich die, daß es ein Chlorammonium eigenthümlicher Art sei, in welchem ein Äquivalent Wasserstoff des Ammoniums durch ein Äequiv. Platin ersetzt werde $= \genfrac{}{}{0pt}{}{NH_3}{Pt} + Cl.$ Diese Ansicht repräsentirt die Ammoniumtheorie, welche für diesen speciellen Fall den Vorzug vor der früheren hat, daß sie uns erklärt, warum diese Verbindung neutral ist, während man nach der andern Ansicht nicht begreift, weswegen das an und für sich neutrale Platinchlorür durch Hinzutreten von einem Äquiv. Ammoniak nicht basisch werde, sondern neutral bleibt. Wenn wir nun das Chlor in diesem Körper durch Sauerstoff ersetzen, so erhalten wir $\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_3}{Pt} + O$, die zweite Basis von Reiset, welche als Ammoniumoxyd betrachtet werden kann, in welchem ebenfalls ein Äquiv. H durch Pt ersetzt ist, und in ihren Verbindungen mit Säuren ganz folgerecht nur ein Äquiv. Säure sättigt, deren Chlorverbindung aber wiederum die Formel des Salzes von Magnus annimmt. Für die Zusammensetzung dieser Base und ihrer Salze würde die Ammoniumtheorie vollkommen genügen, wenn die erwähnte Base nicht im Stande wäre, ohne ihre Sättigungscapacität zu ändern, sich mit einem zweiten Äquiv. Ammoniak zu verbinden und die erste Base von Reiset zu bilden. Die Zusammensetzung dieser Base aus Platinoxydul mit

zwei Äquivalenten Ammoniak läßt sich nur mit Zwang dadurch nach der Ammoniumtheorie construiren, daß man eine Amidverbindung des Platins mit Ammoniumoxyd verbunden darin annimmt $= NH_2\,Pt, NH_4O$, eine Formel, welche keineswegs der typischen Zusammensetzung der Grundbasis, aus der sie hervorgehen mußte, entspricht. Man hat ferner sich berechtigt geglaubt annehmen zu können (Hugo Müller), daß in den Basen ein Ammoniumoxyd folgender Zusammensetzung vorkomme $\left.\begin{matrix} NH_4 \\ H \\ H \\ Pt \end{matrix}\right\} N, O$,
in welchem ein Äquiv. Ammonium ein Äquiv. Wasserstoff in einem andern Ammonium ersetze, das mit Sauerstoff die Base bilde, und in welchem ein Ammoniak vorkomme, dessen eines Äquiv. Wasserstoff durch Pt ersetzt werde. Ja, man ist noch weiter gegangen, man hat angenommen (Laurent und Gerhardt), daß zwei Äquiv. Ammoniak, in welchen 1 Äquiv. H durch Pt ersetzt werde, sich in diesen Basen zu einem Äquiv. eines eigenthümlichen, polymeren Ammoniaks condensirt haben $= \begin{matrix} H_5 \\ Pt \end{matrix} N_2$, das sich in den Sauerstoffsalzen mit einem Äquiv. HO und einem Äquiv. Säure, in der Chlorverbindung mit einem Äquiv. Salzsäure verbunden habe, und so die Salze der ersten Base von Reiset bilde. Aber die Spitze der phantasiereichen Combination Gerhardt's bildet die Annahme eines solchen polymeren Ammoniaks, in welchem sogar zwei Äquiv. Wasserstoff durch ein Äquiv. Platin, oder, wie Gerhardt schreibt, durch zwei halbe Äquivalente, nämlich durch das Platinicum, ersetzt werden *). Die nicht glücklichen Versuche, die Zusammensetzung der

*) Wo solche von Gerhardt und Anderen aufgestellte, den Thatsachen widersprechende Ansichten hinführen, möge durch folgendes Beispiel anschaulich gemacht werden: Rogoiffy (Comp. rend. T. XXXIV, p. 186—187) giebt einem von ihm dargestellten Kobaltchloridammoniake $= Co_2Cl_3 + 6\,NH_3$, indem er diese Formel durch drei dividirt, die der Theorie Gerhardt's entsprechende Formel $\begin{matrix} N_2H_5 \\ Co_{\frac{2}{3}} \end{matrix} + HCl$. Hier ist $Co_{\frac{2}{3}}$ dem H äquivalent, denn es ersetzt ein Äquiv. H in dieser Verbindung. Wollte man nun das bekannte Kobaltsalz $= Co_2\,Cl_3 + 5\,NH_3$, nach diesem Principe formuliren, so müßte man diesem Salze die Formel $\begin{matrix} N_{\frac{5}{3}}H_4 \\ Co_{\frac{2}{3}} \end{matrix} + HCl$ geben. Stellt man beide Formeln nebeneinander, so ist $\begin{matrix} N_{\frac{5}{3}}H_4 \\ Co_{\frac{2}{3}} \end{matrix}$ dem $\begin{matrix} N_2H_5 \\ Co_{\frac{2}{3}} \end{matrix}$ äquivalent, folglich auch $N_{\frac{5}{3}}$ dem N_2 und H_4 dem H_5.

Platinbasen zu eruiren, in welchen die willkürlichsten Voraussetzungen zu Hülfe genommen sind, geben die sprechendsten Beweise für die Unzulässigkeit der Ammoniumtheorie in ihrer Anwendung auf die Platinbasen und sind die Folge davon gewesen, daß man bisher nicht versucht hat, das in Beziehung der Basicität gleichberechtigte Glied der Verbindung, das Platinoxydul mit in die Betrachtung zu ziehen. Nicht allein die unübereinstimmenden Formeln, welche diesen Basen von den verschiedenen Chemikern gegeben worden, verdächtigen die Ammoniumtheorie in dieser Anwendung, sondern auch die Thatsachen sprechen dagegen. Wenn man nämlich der zweiten Basis von Reiset die Formel $\begin{matrix}NH_3\\Pt\end{matrix}$, O giebt, so muß die Chlorverbindung derselben $\begin{matrix}NH_3\\Pt\end{matrix}$, Cl, also das Salz von Magnus sein. Wenn man dieses Salz sehr lange mit einem Überschuß von Ammoniak behandelt, so erhält man die Chlorverbindung der ersten Reiset'schen Base, nämlich $2\,NH_3$, PtCl, welche aus der früheren durch Aufnahme von noch einem Äquiv. Ammoniak entstanden ist. Diese Verbindung muß nach der Ammoniumtheorie durch folgende Formel NH_2Pt, NH_4, Cl ausgedrückt werden, was mit der Bezeichnungsweise des früheren Salzes in gar keinem Zusammenhange steht, denn man sieht nicht ein, wie es zugeht, daß ein schon gebildetes Ammonium, in welchem ein Äquiv. Wasserstoff durch Pt ersetzt ist, durch Aufnahme von Ammoniak, nun in Platinamid und gewöhnliches Ammonium metamorphosirt werden soll. Ebensowenig sieht man ein, wie die Chlorverbindung der ersten Reiset'schen Base NH_2Pt, NH_4, Cl, wenn sie sich mit Platinchlorür verbindet und dabei zum Salze von Magnus wird, wie aus einer Amidverbindung des Platins nun durch ein Chlormetall ein metallhaltiges Ammonium gebildet werde. Es würde auf alle Fälle consequenter sein, die Formeln der mit zwei Äquiv. Ammoniak verbundenen Platinbasen nach der Ammoniumtheorie auf folgende Weise zu schreiben: NH_3, $\begin{matrix}NH_3\\Pt\end{matrix}$ O, wodurch der Grundtypus unverändert bliebe und alle Basen eine gemeinschaftliche Herleitung hätten. Dabei würde man aber hinsichtlich der Sättigungscapacität in Verlegenheit kommen. Stellt man nun die Frage auf, ob jene Formeln mit den Amidverbindungen des Platins diese Verlegenheit beseitigen, so wird man mit Nein antworten müssen, denn diese Amide, was sind sie anders als Ammoniake, in welchen das

Platin eben so gut die Functionen des Wasserstoffs übernehmen kann als in dem platinhaltigen Ammonium. Man sieht also, daß diese Formeln eigentlich das nicht leisten, was man von ihnen erwartet hat, und daß selbst nach der Ammoniumtheorie in diesen Basen ein Theil des Ammoniaks als nicht basisch, also in dieser Beziehung als passiv angenommen werden muß. Was von dem Theile gilt, kann auch auf das Ganze bezogen werden, und so könnte man den ganzen Ammoniakgehalt in diesen Basen als nicht basisch ansehen. Nur durch die Formeln von Müller und Gerhardt bewältigt man die Verlegenheit, in welche uns die Sättigungscapacität dieser Basen versetzt. Aber was berechtigt uns, dieser Anschauungsweise beizutreten? gewiß kein zureichender Grund!

Nehmen wir also diese gewagten Hypothesen nicht als Ausweg an, sondern befragen wir die Thatsachen, so ergiebt sich der für die Chemie wichtige Satz, daß das Ammoniak in mehreren Verbindungen eine, in Beziehung seiner Basicität, passive Rolle übernehmen und gleich dem Wasser, als basisches und nicht basisches Wasser, fungiren kann.

Auf Grundlage dieses Satzes, der aus einer großen Zahl von Thatsachen unwiderleglich hervorgeht, können die Platinbasen als Verbindungen von passivem Ammoniak mit Metalloxyden angesehen werden, in welchen die Sättigungscapacität von dem Metalloxyde abhängig ist. Nach dieser Anschauungsweise können die Formeln der Platinbasen nach einem und demselben Grundtypus entwickelt, und alle Widersprüche, welche die frühere Ansicht mitbrachte, beseitigt werden. Zugleich werden die Formeln um Vieles vereinfacht, wie folgende Tabelle anschaulich macht.

Die zweite Base von Reiset als Grundtypus	PtO, NH_3.
Sauerstoffsalze derselben, in welchen X die Säure bedeutet	$PtO, NH_3 + X$.
Chlorverbindung	$Pt, NH_3 + Cl = PtCl + NH_3$.
Die erste Base von Reiset . .	$PtO, 2NH_3$.
Sauerstoffsalze	$PtO, 2NH_3 + X$.
Chlorverbindung	$Pt, 2NH_3 + Cl = PtCl + 2NH_3$.
Base von Gerhardt	PtO_2, NH_3.
Sauerstoffsalze a) basische . .	$PtO_2, NH_3 + X$.
„ b) neutrale .	$PtO_2, NH_3 + X_2$.

In den Salzen von Groß vorkommende Verbindung von

Base	$PtO_2, 2NH_3$.
Sauerstoffsalze	$PtO_2, 2NH_3 + X_2$.
Chlorverbindung	$Pt, 2NH_3 + Cl_2$.

Die Groß'schen Salze sind Doppelsalze der angeführten Sauerstoffsalze mit der Chlorverbindung.

Sauerstoffsalze	$\begin{cases} PtO_2, 2NH_3 + X_2. \\ Pt, 2NH_3 + Cl_2. \end{cases}$
Chlorverbindung	$\begin{cases} Pt, 2NH_3 + Cl_2 \\ Pt, 2NH_3 + Cl_2 \end{cases} \begin{matrix} = Pt, 2NH_3 + Cl_2 \\ = PtCl_2 + 2NH_3. \end{matrix}$

Salze von Skoblikow.

Base a)	IrO, NH_3.
Schwefelsaures Salz	$IrO, NH_3 + SO_3$.
Chlorverbindung	$Ir, NH_3 + Cl = IrCl + NH_3$.
Base b)	$IrO, 2NH_3$.
Sauerstoffsalze	$IrO, 2NH_3 + X$.
Chlorverbindung	$Ir, 2NH_3 + Cl = IrCl + 2NH_3$.
Doppelsalze	$\begin{cases} IrO_2, 2NH_3 + X_2. \\ Ir, 2NH_3 + Cl_2. \end{cases}$

Salze von Hugo Müller.

Base a)	PdO, NH_3.
Sauerstoffsalze	$PdO, NH_3 + X$.
Chlorverbindung	$Pd, NH_3 + Cl = PdCl + NH_3$.
Base b)	$PdO, 2NH_3$.
Sauerstoffsalze	$PdO, 2NH_3 + X$.
Chlorverbindung	$Pd, 2NH_3 + Cl = PdCl + 2NH_3$.

Die Salze von Rajewski würden sehr gut in diese Formeln hineingebracht werden können, wenn man nur einige Correcturen an den Resultaten der Analysen anwenden dürfte. Offenbar sind diese Salze denen von Groß analog zusammengesetzte Doppelsalze, in welchen jedoch die Menge des Sauerstoffsalzes gegen die Chlorverbindung vorwaltet. Mehrere von Gerhardt aufgestellte Salze scheinen Verbindungen von Platinoxyd-Monoammoniaken und -Biammoniaken zu sein.

Diese von mir gewählten Formeln sind keineswegs neu, sie sind von mehreren Chemikern, namentlich von Leopold Gmelin in

seinem Handbuche, angewendet worden, ohne daß man ihnen den Sinn beilegte, den ich damit verbinde.

Die Betrachtungsweise der Platinbasen nach obigen Formeln und Principien giebt uns auch Rechenschaft über die Entstehung der Verbindungen von Groß, während die frühere Ansicht uns darüber vollkommen im Unklaren ließ. Wie soll man sich die Entstehung einer Amidverbindung durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Salz von Magnus denken? Bei Annahme unserer Formeln liegt die Erklärung bei der Hand. Die Salpetersäure verwandelt das Chlorür des Magnus'schen Salzes theils in Chlorid, theils in ein Sauerstoffsalz um, ganz so wie es auf das einfache Chlorür einwirken würde. Schon aus diesem Grunde haben die gegebenen Formeln mehr Wahrscheinlichkeit für sich, als die früheren, aber es ist noch ein anderer Grund vorhanden, gewiß zu sein, daß Platinchlorid und Platinoxyd darin vorkommen, denn läßt man Schwefelhydrogue auf diese Verbindungen einwirken, so scheidet sich Schwefel aus, was ohne Zweifel auf eine Reduction eines höhern Oxyds oder Chlorids in ein niederes hinweist. Es erklärt sich ferner die von Reiset bemerkte Thatsache, daß die Chlorverbindung seiner ersten Base $PtCl + 2 NH_3$ durch Einwirkung von Chlor in die Chlorverbindung der Base von Groß übergeführt werde in $PtCl_2 + 2 NH_3$, d. h. aus der Chlorür- in die Chloridverbindung, was nach den gegebenen Formeln so einfach und klar ist. Eben so klar wird endlich das bekannte Factum, daß die erste Base von Reiset $PtO, 2 NH_3$ durch's Erhitzen in die zweite Base desselben in PtO, NH_3 und Ammoniak NH_3 zerfällt.

Auch die Verbindungen des Ammoniaks mit einigen Sauerstoffsalzen unterstützen die aufgestellte Ansicht über den passiven Zustand des Ammoniaks; besonders auffallend zeigt sich dieses in den neulich von Fremy dargestellten Verbindungen von einem Äquiv. einiger Kobaltsalze mit 2, 3, 4, 5 — 6 Äquiv. Ammoniak, deren Säuregehalt sich stets nach der Sauerstoffmenge des Metalloxyds, keineswegs aber nach der Äquivalentenzahl des Ammoniaks richtet. Unter diesen finden sich einige, namentlich von den Formeln: Co_2O_3, $5 NH_3 + 3 NO_5$, Co_2O_3, $5 NH_3 + 3 SO_3$, welche eben so zusammengesetzt sind, als die gleichnamigen, von mir dargestellten Salze der Rhodium- und Iridiumbase; ferner die Chlorverbindung Co_2, $6 NH_3 + 3 Cl$; Co_2O_3, $6 NH_3 + 3 SO_3$ u. CoO_3, $6 NH_3 + 3 NO_5$. In allen diesen Salzen richten sich die Säureäquivalente nach den

Sauerstoffäquivalenten des Kobaltoxyds. Ob diese Salze neutral waren, geht aus den Mittheilungen Fremy's nicht hervor; meine Salze hingegen sind vollkommen neutral und ihre ammoniakhaltigen Basen lassen sich auf andere Säuren übertragen, was unzweideutig beweist, daß hier das Ammoniak, in Beziehung seiner Basicität, eine passive Rolle spielt. Auch das schwefelsaure Kupferoxydammoniak gehört höchst wahrscheinlich zu dieser Gruppe von Verbindungen, abgesehen davon, daß es basisch reagirt. Diese Reaction ist davon abhängig, daß das Salz sich stets in einem Zersetzungszustande befindet und ununterbrochen geringe Antheile freien Ammoniaks aushaucht.

Die von Millon aufgestellte Quecksilberbase $NH_2Hg, 3\,HgO, 3\,HO$ scheint für den ersten Blick meiner Ansicht zu widersprechen, da sie nur ein Äquivalent Säure sättigt; aber auch sie kann sogar als Beleg für jene Ansicht dienen. Hier haben wir es nun wirklich mit einer Amidverbindung zu thun, wenn anders die Analysen der Sauerstoffsalze, was nicht zu bezweifeln ist, richtig sind. Aber dieses Amid muß nach unseren gegenwärtigen Erfahrungen als ein Ammoniak betrachtet werden, in welchem ein Äquiv. H durch Hg ersetzt ist. Es spielt hier ganz ohne Zweifel eine passive Rolle, denn die übrigen drei Äquivalente Quecksilberoxyd bilden mit Säuren die gewöhnlichen basischen Salze, welche man früher Turpethe nannte. Die Millon'schen Salze sind daher nichts Anderes, als mit Quecksilberamid verbundene Turpethe.

Sollten nun ungeachtet dieser Betrachtung einige Zweifel über die Richtigkeit der von mir aufgestellten Ansicht obwalten, so wird die Existenz der von mir dargestellten neuen Basen und ihrer Salze jeden Zweifel, wie ich hoffe, beseitigen.

Die Formeln dieser Körper sind folgende:

Rhodiumbase	$Rh_2O_3, 5\,NH_3$.
Chlorverbindung . .	$Rh_2, 5\,NH_3 + Cl_3$ oder $Rh_2Cl_3 + 5\,NH_3$.
Kohlensaures Salz . .	$Rh_2O_3, 5\,NH_3 + 3\,CO_2$.
Schwefelsaures Salz .	$Rh_2O_3, 5\,NH_3 + 3\,SO_3$.
Salpetersaures Salz .	$Rh_2O_3, 5\,NH_3 + 3\,NO_5$.

Iridiumbase	$Ir_2O_3, 5\,NH_3$.
Chlorverbindung . .	$Ir_2, 5\,NH_3 + Cl_3$ oder $Ir_2Cl_3 + 5\,NH_3$.
Kohlensaures Salz . .	$Ir_2O_3, 5\,NH_3 + 3\,CO_2$.
Schwefelsaures Salz .	$Ir_2O_3, 5\,NH_3 + 3\,SO_3$.
Salpetersaures Salz .	$IrO_3, 5\,NH_3 + 3\,NO_5$.

Diese Salze lassen sich auf keine Weise nach der Ammonium-theorie in Formeln ausdrücken, sie beweisen auf's Evidenteste die beiden Hauptsätze meiner Ansicht: die Passivität des Ammoniaks in diesen Verbindungen und die Abhängigkeit der Sättigungscapacität der Basen von dem Metalloxyde. Die Zahl der in diese Körper hineintretenden Ammoniakäquivalente ist keine zufällige, sie richtet sich nach der Zahl der Wasseräquivalente, die in den Hydraten der Metalloxyde, oder in den Metallsalzen enthalten sind, welche die Componenten dieser Verbindungen bilden; so wird aus dem Rhodiumsesquioxydul-Hydrate R_2O_3'', 5 HO die Base $R_2O_3 + 5 NH_3$, aus dem salpetersauren Kobaltoxydule CoO, $NO_5 + 5 HO$ der Körper CoO, $NO_5 + 3 NH_3$, 2 HO. Mehr Beispiele der Art lassen sich nach unseren gegenwärtigen Erfahrungen noch nicht anführen, weil uns der Wassergehalt der Componenten noch nicht genau bekannt ist; die Zukunft wird aber auch diese Lücke ausfüllen.

VIII.

Über die Rhodium- und Iridiumbase.

Rhodiumbase. $R_2O_3 + 5 NH_3$. Wenn man, wie schon angeführt worden, eine verdünnte Lösung des Ammonium-Rhodiumsesquichlorürs $= Rh_2Cl_3$, $3 NH_4Cl + 3 HO$ mit einem Überschuß von Ätzammoniakflüssigkeit vermischt, so erhält man eine citronengelbe Lösung, aus der ein sehr geringer Niederschlag von Rhodiumoxydhydrat herausfällt. Wenn man hierauf die filtrirte Flüssigkeit abraucht, so erhält man eine trockene, hellgelbe, in's Röthliche spielende Salzmasse, aus welcher Wasser Salmiak auszieht, während ein schwer lösliches, gelbes krystallinisches Pulver zurückbleibt, das die Chlorverbindung einer ammoniakhaltigen Base ist. Erhitzt man nämlich dieses Salz für sich, so wird unter Entwickelung von Ammoniak und Chlorammonium daraus metallisches Rhodium ausgeschieden; erhitzt man es aber mit Kalilauge, so löst es sich ohne Entwickelung von Ammoniak darin auf; digerirt man ferner dieses Salz mit frischgefälltem Silberoxyde und Wasser, so erhält man unter Bildung von Chlorsilber eine hellgelbe Flüssigkeit, welche den Geruch nach Kalilauge hat, das geröthete Lakmuspapier stark bläut und einen herben, alkalischen Geschmack hat. Erhitzt man diese Lösung mit Salmiak, so entweicht Ammoniak und beim Erkalten krystallisirt ein schönes

citronengelbes Salz heraus, das aus kleinen triklinometrischen, durchsichtigen Prismen besteht und sehr schwer löslich in Wasser ist. Dieses Salz ist die Chlorverbindung der Base. Es wurde nun die ursprüngliche Chlorverbindung der Analyse unterworfen und erkannt, daß sie nicht rein war, sondern aus verschieden geformten Krystallen bestand, unter denen die größere Zahl genau die Form der aus der mit Salmiak erhitzten Lösung der Base erhaltenen Krystalle hatte. Die Analyse ergab eine Verbindung von Rhodiumsesquichlorür mit Bruchtheilen von ganzen Äquivalenten Ammoniak, ungefähr $Rh_2Cl_3 + 4\frac{1}{2} NH_3$.

Es wurde daher das rohe Salz in siedender Ätzammoniakflüssigkeit gelöst, wobei ein geringer Rückstand blieb, und die durchgeseihte Lösung im Wasserbade abgedampft. Bei gehöriger Concentration schied sich das ganz reine Salz in kleinen triklinometrischen durchsichtigen Prismen aus. Diese Verbindung hat folgende Zusammensetzung $R_2Cl_3 + 5 NH_3$ und bildet das Material, aus dem die Base und die Sauerstoffsalze derselben gewonnen werden können.

Die Analyse wurde auf folgende Weise bewerkstelligt: Eine in einem Platinschiffchen gewogene Menge desselben wurde in ein langes, geräumiges Glasrohr hineingeschoben, das mit seinem einen Ende mit einem Apparate zur Entwickelung trockenen Wasserstoffgases, mit dem andern aber mit mehreren auf einander folgenden, mit Wasser gefüllten Recipienten (Will und Warrentrapp's Recipienten zu Stickstoffbestimmungen) verbunden war. Die Zersetzung erfolgte sehr leicht beim Erhitzen mit der gewöhnlichen Weingeistlampe, das Rhodium blieb in dem Schiffchen reducirt zurück, in der Röhre sammelte sich das Chlorammonium an und in die Recipienten ging freies Ammoniak über, das durch Reactionspapier nachgewiesen werden konnte. Es war also mehr Ammoniak vorhanden, als zur Sättigung des Chlors nöthig war. Nachdem das Metall gewogen und der Salmiak aus der Röhre herausgespült und mit den Flüssigkeiten der Recipienten gemischt worden war, wurden diese in zwei gleiche Theile getheilt und aus dem einen Theile das Chlor, aus dem andern das Ammoniak bestimmt.

I. 1,002 gr. des Salzes gaben 0,358 Metall, 0,360 Chlor und 0,286 Ammoniak.

II. 1,000 gr. „ „ 0,356 Metall, 0,362 Chlor und 0,284 Ammoniak.

III. 0,999 gr. „ „ 0,351 Metall, 0,359 Chlor und 0,285 Ammoniak.

			In 100 Theilen			
			berechnet:	gefunden:		
				I.	II.	III.
Rh	2.	1304	35,27	35,72	35,60	35,13
Cl	3.	1330	35,97	35,92	36,20	35,93
NH_3	5.	1062,5	28,76	28,55	28,40	28,53
		3696,5	100,00			

Das Salz ist schwer löslich in Wasser, ohne Zersetzung löslich in Ätzkalilauge und Ammoniak, unlöslich in Alkohol, zerfällt beim Erhitzen in Ammoniak, Chlorammonium, Stickstoff und metallisches Rhodium, und reagirt vollkommen neutral. Durch Sauerstoffsäuren wird es nur sehr schwer und nicht vollständig zerlegt. Wird es mit Schwefelsäure, welche mit einem gleichen Volumen Wasser vermischt worden, stark gekocht, so entweicht Salzsäure und es krystallisirt die schwefelsaure Base in gelblichweißen Prismen heraus, allein der größere Theil der Chlorverbindung bleibt unzersetzt. Die beste Methode die Base darzustellen ist die, daß man das feinzerriebene Salz mit Silberoxydhydrat und Wasser 8 Tage hindurch bei etwas erhöhter Temperatur digerirt, denn auch hier geht die Zersetzung nur langsam vor sich. Auf diese Weise erhält man eine hellgelbe alkalische Flüssigkeit, welche die Lösung der reinen Base in Wasser ist. Die Ausbeute ist nur gering, da die Chlorverbindung der Base mit dem sich bildenden Chlorsilber eine schwerlösliche Verbindung eingeht, in welcher das meiste Material zurückbleibt. Man muß daher mindestens 20 gr. von jenem gelben Salze dazu anwenden. Die gelöste Base hat die Zusammensetzung $R_2O_3 + 5NH_3$. Sie läßt sich aus der Lösung als eine gelbliche Salzmasse erhalten, welche sehr stark alkalisch schmeckt, wenn man die Lösung unter der Luftpumpe abdampft. Eine geringe Quantität, welche zur Analyse nicht hinreichte, wurde auf diese Weise erhalten. Es lag nicht in meiner Absicht, eine große Anzahl von Verbindungen dieser Base herzustellen, sondern vorzugsweise war es mir von Interesse, die Sättigungscapacität derselben zu bestimmen, denn meine Ausbeute dieses seltenen und schwer darstellbaren Körpers reichte gerade nur hin, um einige Sauerstoffsalze darzustellen und zu analysiren, daher ich auch die reine Base nur in geringer Quantität darstellte. Überhaupt bleiben mir bei den Platinverbindungen noch so viele Fragen zu beantworten übrig, daß ich bei den einzelnen Partieen mich nicht zu

lange aufhalten kann und es jüngern Chemikern überlassen muß, die Lücken auszufüllen.

Kohlensaures Salz. $R_2O_3, 5NH_3 + 3CO_2, 3HO$. Zur Darstellung dieser Verbindung wird eine ziemlich große Flasche mit CO_2 angefüllt und ein Antheil der Lösung der Base hineingegossen, tüchtig umgeschüttelt und einige Tage stehen gelassen. Die Absorption des Gases erfolgt anfangs ziemlich rasch. Die Lösung wird im Wasserbade abgeraucht, wobei man eine weiße Salzmasse erhält, welche luftbeständig ist, sich sehr leicht in Wasser löst, unlöslich in Alkohol ist und mit Säuren stark aufbraust. Es reagirt noch stark alkalisch, obgleich der Geschmack keineswegs alkalisch, nur schwach salzig ist. Beim Erhitzen über 100° C. zersetzt es sich unter Ammoniakentwickelung.

Zur Analyse bediente ich mich folgenden Verfahrens. In einem kleinen Apparate zur Bestimmung der CO_2 durch Verlust, nach Fresenius, wurde eine abgewogene Menge des Salzes mit Salzsäure übergossen und die CO_2 durch den Gewichtsverlust bestimmt, darauf wurde die salzsaure Lösung der Base in einem Platinschälchen vorsichtig bis zur Trockene abgeraucht, das Salz herausgenommen und in ein geräumiges Platinschiffchen gethan. Die der Platinschale anhaftenden geringen Antheile des Salzes wurden mit Wasser gut ausgespült und das Spülwasser zu dem Salze in das Platinschiffchen gegossen. Das ausgetrocknete Salz wurde dann auf die Weise analysirt, wie die Chlorverbindung und dabei das Metall und das Ammoniak bestimmt.

I. 0,510 gr. Subst. gaben 0,176 Metall, 0,109 CO_2, 0,143 Ammoniak.
II. 0,5065 gr. „ „ 0,173 „ 0,108 „ 0,141 „

		In 100 Theilen berechnet:	gefunden: I.	II.
Rh 2.	1304	34,05	34,50	34,15
O 3.	300	7,83	—	—
NH_3 5.	1062,5	27,74	28,04	27,83
CO_2 3.	825	21,54	21,35	21,32
HO 3.	337,5	8,84	—	—
	3829	100,00		

Salpetersaures Salz ($R_2O_3, 5NH_3 + 3NO_5$) erhält man, wenn man die Lösung der Base mit verdünnter Salpetersäure sättigt und im Wasserbade einraucht. Man erhält ein weißes neutrales,

in's Gelbliche spielende Salz, das ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol ist, einen unbedeutend salzigen, nicht metallischen Geschmack hat und bis 160° C., ohne sich zu zersetzen, erhitzt werden kann. Es ist wasserleer und giebt beim Erhitzen mit concentrirter SO_3 rothe Dämpfe von salpetriger Säure.

Bei der Analyse dieses Salzes wurde nur das Metall und der Stickstoff auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Wasserstoffbestimmungen konnten aus Mangel an Material nicht gemacht werden. Die Quantitäten der Metalls und des N sind aber so genau, daß über die Zusammensetzung dieses Salzes kein Zweifel aufkommen kann.

0,984 gr. Substanz gaben 0,274 Metall = 27,84 %; 0,320 gr. — 76 C.c.m. N bei 0° C. und 760 M.m.

0,624 gr. Substanz gaben 0,174 Metall = 27,88 %; 0,321 gr. — 75 C.c.m. N bei 0° C. und 760 M.m.

			In 100 Theilen berechnet:	In 100 Theilen gefunden:
Rh	2.	1304	27,80	27,86
O	18.	1800	—	—
H	15.	187,5	—	—
N	8.	1400	29,84	30,09
		4691,5		

Schwefelsaures Salz (R_2O_3, $5 NH_3 + 3 SO_3$, $3 HO$) wird direct wie das salpetersaure Salz aus der Base mit SO_3 erhalten. Das Salz krystallisirt in gelblichweißen prismatischen Krystallen, welche eine bedeutende Größe erreichen können. Es kann ohne Zersetzung bis 180° C. erhitzt werden.

Bei der Analyse wurde das Metall und die Schwefelsäure bestimmt. Das Ammoniak kann man überhaupt aus diesem Salze nicht ohne Verlust direct erhalten, weil es selbst bei Gegenwart von Alkalien von der Schwefelsäure der Verbindung theilweise zersetzt wird, daher man hier das Ammoniak nur durch eine Stickstoffbestimmung abschätzen kann. Eben so geht es mit der Schwefelsäure. Reibt man das Salz mit kohlensaurem Kali zusammen und erhitzt es, so erhält man in der geglühten Salzmasse nur sehr wenig Schwefelsäure. Man muß daher, um die ganze Schwefelsäuremenge zu erhalten, das Salz in Kalilauge auflösen, bis zur Trockene abrauchen und dann glühen.

I. 1,100 gr. Substanz gaben 0,314 Metall; 0,370 gr. SO_3.
II. 1,102 gr. „ „ 0,318 „ 0,376 gr. „
III. 0,551 gr. „ „ 0,131 Ammoniak, aus der Stickstoffmenge berechnet.

		In 100 Theilen berechnet:	gefunden:
Rh 2.	1304	28,93	28,70
O 3.	300	6,65	—
NH_3 5.	1062,5	23,56	23,77
SO_3 3.	1502	33,33	33,87
HO 3.	337,5	7,53	—
	4506	100,00	

Außer diesen Salzen habe ich noch das oxalsaure und phosphorsaure Salz dargestellt, ohne sie zu analysiren; jenes ist krystallinisch, dieses trocknet zu einer gelblichen gummiähnlichen Masse ein.

Iridiumbase. $Ir_2O_3 + 5\,NH_3$. Ihre Darstellungsweise ist schwieriger als die der Rhodiumbase, da die mit Ammoniak behandelten Iridiumsalze Sauerstoff anziehen, blaues Iridiumoxydhydrat fallen lassen und dieses Verhalten der Operation hindernd in den Weg tritt. Das Verfahren, dessen ich mich dabei bediente, ist folgendes: Das Ammonium-Iridiumsesquichlorür $= Ir_2Cl_3, 3\,NH_3Cl + 3\,HO$, wird in Wasser gelöst und zu der verdünnten Lösung ein großer Überschuß von Ammoniak hinzugefügt (gleiche Volumina verdünnter Salzlösung und starker Ätzammoniakflüssigkeit). Mit diesem Gemisch füllt man eine Flasche ganz voll und läßt diese, gut verschlossen, vier Wochen an einem warmen Orte stehen. Die anfangs olivengrüne Flüssigkeit färbt sich im Verlauf der Zeit tief rosenroth, ein Anzeichen, daß die Bildung der Base begonnen hat. Hierauf erhitzt man zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks die Flüssigkeit in einer großen flachen Porzellanschale im Wasserbade so lange, als es ohne starke Bläuung derselben möglich ist, dann sättigt man das Ganze mit Salzsäure und raucht bis zur Trockene ein. Die grünlichgelbe Salzmasse übergießt man nach dem Erkalten mit wenigem Wasser und wirft das Ganze auf ein Filtrum. Man wäscht mit kaltem Wasser so lange aus, bis kein Salmiak mehr ausgewaschen wird, wobei man ein hellfleischfarbenes, fein krystallinisches Pulver erhält, das schwer löslich in Wasser ist und das man noch feucht in siedendem Wasser löst, dem etwas Salzsäure hinzugefügt worden. Aus dieser Lösung fällt nach dem Erkalten das Salz als krystallinischer Niederschlag heraus. Dieser Körper ist die Chlorverbindung der Iridiumbase oder das Iridiumsesquichlorür-Ammoniak, welches noch nicht rein ist, sondern einen Antheil beigemengten Iridiumsesquichlorürs enthält. Es gab nämlich bei der Analyse auf

ein Äquivalent Sesquichlorür etwas mehr als vier Äquivalente Ammoniak. Man kann dieses Salz nicht auf die Weise, wie das Rhodiumsalz reinigen, daß man es in siedendem Ammoniak löst, denn hierbei zersetzt sich ein Antheil und es fällt zugleich blaues Iridiumoxydhydrat heraus. Es verhält sich übrigens ganz so wie das Rhodiumsalz, wird durch Ätzkalilösung nicht leicht zersetzt und giebt, mit Silberoxyd digerirt, eine rosenrothe alkalische Flüssigkeit, welche die reine Base Ir_2O_3, $5\,NH_3$ gelöst enthält, so daß man also aus der nicht ganz reinen Chlorverbindung auf die angegebene Weise die Base und ihre Salze rein gewinnen kann. Auch hier habe ich die reine Base in fester Form nicht analysirt, weil sie sich während des Verdampfens zersetzt. Dessenungeachtet gebe ich die Hoffnung nicht auf, bei Wiederaufnahme dieses Gegenstandes, wobei die Darstellung der unverbundenen Base Hauptzweck sein soll, diesen interessanten Körper darstellen zu können, um so mehr da mir jetzt schon einige Erfahrung in dieser Beziehung zu Gebote steht. Die Ausbeute ist hier noch geringer als beim Rhodium.

Kohlensaures Salz (Ir_2O_3, $5\,NH_3 + 3\,CO_2$, $3\,HO$) wurde auf die beim Rhodiumsalze angegebene Weise dargestellt. Es bildet ein hellfleischfarbenes, fein krystallinisches Pulver, das fast geschmacklos ist, alkalisch reagirt, mit Säuren stark aufbraust und löslich in Wasser ist.

I. 1,000 gr. gaben 0,496 Metall, 0,156 CO_2 u. 0,212 Ammoniak.
II. 1,294 gr. " 0,636 " 0,200 " 0,267 "

			In 100 Theilen		
			berechnet:	gefunden:	
				I.	II.
Ir	2.	2464	49,39	49,60	49,15
O	3.	300	6,01	—	—
HN_3	5.	1062,5	21,29	21,20	20,60
CO_2	3.	825	16,53	15,60	15,45
HO	3.	337,5	6,78	—	—
		4989	100,00		

Salpetersaures Salz (Ir_2O_3, $5\,NH_3 + 3\,NO_5$) krystallisirt in undeutlichen, hellfleischfarbenen Prismen, reagirt neutral, löst sich ziemlich leicht in Wasser und hat einen geringen salzigen Geschmack. Beim Erhitzen verbrennt es unter schwacher Verpuffung und hinterläßt das Metall.

I. 0,822 gr. gaben 0,347 Metall und I. 0,320 gr. bei 0° C. und 760 M.m. 60 C.c.m. Stickgas.

II. 0,850 gr. „ 0,359 Metall und II. 0,320 gr. bei 0° C. und 760 M.m. 59,5 C.c.m Stickgas.

		In 100 Theilen		
		berechnet:	gefunden:	
			I.	II.
Ir 2.	2464	42,10	42,21	42,23
O 18.	1800	—	—	—
H 15.	187,5	—	—	—
N 8.	1400	23,92	23,77	23,56
	5851,5			

Schwefelsaures Salz (Ir_2O_3, 5 NH_3 + 3 SO_3) ist ebenfalls krystallinisch, hellfleischfarben, neutral, löslich in Wasser. Es ist eine besondere Ausnahme, daß das Salz wasserleer ist, während das ähnliche Rhodiumsalz drei Äquiv. Wasser enthält. Hierbei muß ich jedoch bemerken, daß das Salz vier Wochen hindurch in einem Trockenofen bei 100° C. gestanden hat, weil in meinen Arbeiten eine Unterbrechung statthatte.

I. 1,233 gr. Salz gaben 0,571 Metall und 0,350 SO_3.

II. 1,275 gr. „ „ 0,591 „ „ 0,361 „

		In 100 Theilen		
		berechnet:	gefunden:	
			I.	II.
Ir 2.	2464	46,24	46,30	46,35
O 3.	300	5,63	—	—
NH_3 5.	1062,5	19,95	—	—
SO_3 3.	1502	28,18	28,38	28,31
	5328,5	100,00		

Die Chlorverbindung, ohne Zweifel = Ir, 5 NH_3 + 3 Cl, gewinnt man rein, wenn die Lösung der Base mit Salzsäure neutralisirt wird; sie fällt sogleich als hellfleischfarbenes, krystallinisches Pulver heraus und ist ganz dem unreinen Material ähnlich, aus dem die Base dargestellt wurde. Analysirt wurde sie nicht, weil die dargestellte Menge nicht hinreichte und ich kein Material zur Darstellung dieser Verbindung in größerer Menge hatte.

IX.

Über die Cyanverbindungen der Platinmetalle.

So wie die einfachen Chlorverbindungen jener Platinmetalle nur ein untergeordnetes Interesse gewähren, da sie schwer darstellbar sind und nicht krystallisiren; eben so haben die einfachen Cyanverbindungen derselben bisher die Aufmerksamkeit der Chemiker nur in geringem Grade angeregt; dagegen sind die Doppelverbindungen der Cyanmetalle mit den Cyaniden der Alkalimetalle, welche sich den interessanten Ferrocyanverbindungen anschließen, und namentlich das Platino- und Palladiocyan genauer untersucht worden, während wir von den übrigen, selbst von dem schon dargestellten Iridiocyan keine genauen Kenntnisse besitzen. Diese Lücke auszufüllen, habe ich nun auch die noch fehlenden Doppelverbindungen der übrigen Platinmetalle dargestellt, und bin zu dem überraschenden Resultate gekommen, daß in diesen Verbindungen sich ein näheres Ähnlichkeitsverhältniß der einzelnen Metalle ausspricht, welches in einer constanten Isomorphie und zugleich in einem ähnlichen Verhalten gegen Reagentien begründet ist. Nach diesem Ähnlichkeitsverhältniß gruppiren sich die Platinmetalle paarweise neben einander, so daß jedes Paar durch jene gemeinsame Eigenschaften näher verknüpft zu sein scheint. Jedes Paar besteht aus einem Platinmetall von großem Atomgewichte, das neben sich ein ihm ähnliches von kleinerem Atomgewichte hat, so daß Platin und Palladium, Iridium und Rhodium, Osmium und Ruthenium neben einander zu stehen kommen. Dieses Ähnlichkeitsverhältniß spricht sich in den Cyanverbindungen auf eine so entschiedene Weise aus, daß daran gar nicht gezweifelt werden kann.

Die Cyanverbindungen der einzelnen Paare haben gleiche Form und Eigenschaften, reagiren, mit wenigen Ausnahmen, auf die nämliche Weise, so daß man, wüßte man aus der Darstellung ihre Zusammensetzung nicht, sie für identisch halten könnte. Zu der angeführten Gruppirung berechtigen aber auch mehre andere Verhältnisse, wie namentlich die Isomorphie der Sesquichlorür-Doppelsalze des Rhodiums und Iridiums und die gleiche Zusammensetzung der Basen dieser Metalle.

P l a t i n c y a n k a l i u m und P a l l a d i o c y a n k a l i u m sind in Gestalt gleich und in den Eigenschaften sehr ähnlich, haben gleiche Zusammensetzung $= Pt,Cy_2,\ K + 3\,HO$ und $PdCy_2 + K + 3\,HO$.

Iridcyan- und Rhodidcyankalium haben ebenfalls gleiche Form, gleiche Eigenschaften und Reactionen, gleiche Zusammensetzung = $Ir_2,Cy\,6 + 3\,K$ und $Rh_2Cy\,6 + 3\,K$.

Osmiocyan- und Rutheniocyankalium. Eigenschaften unter einander und mit dem Ferrocyankalium fast gleich, Form und Zusammensetzung gleich = $Os,Cy_3 + K_2,\ 3\,HO$; $Ru,Cy_3 + K_2,\ 3\,HO$; $Fe,Cy_3 + K_2,\ 3\,HO$.

Iridcyankalium. $Ir_2Cy\,6 + K_3$.

Da das metallische Iridium, im Chlorgase erhitzt, geradezu in das Sesquichlorür übergeht, ohne zuvor das Chlorür zu bilden, so braucht man sich nicht zu wundern, daß reines Iridium, mit Cyankalium bis zum schwachen Glühen erhitzt, eine Cyanverbindung bildet, welche jener des Chlors entspricht. Diese Methode giebt aber eine nur geringe Ausbeute, daher ich für die Cyanverbindungen der Platinmetalle folgende in Vorschlag bringe, welche alle übrigen überflüssig macht. Ein Theil eines Doppelsalzes des Chlorplatinmetalls mit Chlorammonium wird mit anderthalb Theilen Cyankalium in Pulverform gehörig gemischt, und in einem Porzellantiegel auf der Lampe mit doppeltem Luftzuge zusammengeschmolzen. Zehn bis funfzehn Minuten reichen zu dieser Operation hin. Dann löst man die Masse in 2½ Theilen siedendem Wasser, filtrirt und läßt beim Erkalten krystallisiren, während Chlorkalium, Cyankalium und Ätzkali in der Lauge bleiben. Man spült die Krystalle mit kaltem Wasser ab. Durch's Umkrystallisiren erhält man die Salze nie so schön und groß, als aus dieser ersten Lauge. Auf diese Weise läßt sich das Platin-, Ruthenium-, Osmium-, Iridium- und Rhodiumsalz darstellen, während man das Palladiumsalz leichter durch's Auflösen des Palladiumcyanürs in Cyankalium gewinnen kann. Nur das Rhodiumsalz ist sehr schwer darzustellen, und nicht immer gelingt es reine Krystalle zu erhalten, weil Chlorkalium und dieses Salz gleiche Löslichkeit haben, daher zugleich herauskrystallisiren und die Krystalle nicht groß genug sind, um herausgelesen werden zu können.

Das Iridcyankalium krystallisirt in vierseitigen triklinometrischen Prismen, welche durchsichtig, farblos und luftbeständig sind; es hat einen bitterlich salzigen Geschmack, löst sich leicht in Wasser, schwer in starkem Weingeist, verknistert beim Erhitzen und wird nur sehr schwer von Chlor und Königswasser angegriffen. Mit Schwefelsäure erhitzt entweicht Blausäure und es scheidet sich ein graubräun-

licher flockiger Niederschlag aus, der wahrscheinlich Iridiumsesquicyanür mit wenigem Cyankalium ist. Mit Metalllösungen giebt es verschieden gefärbte Niederschläge, welche das Iridcyan der schweren Metalle sind. Diese Reactionen sind für das Iridcyan charakteristisch und denen des Rhodidcyankaliums gleich. Was man über diese Reactionen in den chemischen Lehrbüchern aufgezeichnet findet, ist größtentheils unrichtig, nämlich, daß es mit Quecksilberoxydulsalzen einen blauen *), bei andern einen gelben Niederschlag gebe **), daß es von Eisenoxydsalzen blau gefärbt werde ***) ꝛc. Man sieht hieraus, daß die reine Iridiumverbindung bisher nicht bekannt gewesen ist, was auch aus den nicht richtigen Resultaten der früheren Analysen hervorgeht.

Bei der Analyse dieses Salzes, welche der schweren Oxydirbarkeit wegen auf keine Weise gelingen wollte, denn das Verbrennen im Sauerstoffgase ist mit namhaften Verlusten verknüpft, wurde hier, wie bei allen Cyanverbindungen, mit Ausnahme der des Osmiums, folgender Weg eingeschlagen: Ein Theil des Salzes wurde mit vier Theilen salpetersauren Quecksilberoxyduls zusammen gerieben und das Pulver zu sehr kleinen Antheilen in einem zugedeckten Platintiegel erhitzt. Unter schwacher Verpuffung verbrannte das Cyan vollkommen und aus dem Rückstande, nachdem alles Quecksilberoxyd verflüchtigt worden war, konnte das Metall und das Kali genau bestimmt werden. Ich glaube, daß diese Verbrennungsmethode auch für andere Zwecke einer Anwendung fähig sei. Hier folgen die Resultate meiner Analysen:

I.	0,500 gr.	gaben	0,210	Iridium	und	0,124 Kalium.
II.	0,500 gr.	„	0,209	„	„	0,125 „
III.	1,000 gr.	„	0,416	„	„	0,249 „

In 100 Theilen

		berechnet:	gefunden: I.	II.	III.
Ir 2.	2464	41,90	42,00	41,80	41,60
Cy 6.	1950	33,16	—	—	—
K 3.	1466,5	24,94	24,80	25,00	24,90
	5880,5	100,00			

*) Otto Graham, Lehrbuch der Chemie, Bd. II, 2te Hälfte, S. 1371.

**) Rammelsberg, Poggendorff's Annalen, Bd. XLII, S. 139.

***) Gregory-Gerdings, organische Chemie, S. 156.

Daß meine Analysen bedeutend abweichen von denen eines so bewährten Chemikers, wie Rammelsberg, kann nicht auffallen, wenn man erwägt, daß zur Zeit, als jene Analysen gemacht wurden, man die Darstellung des reinen, rhodiumfreien Iridiums noch nicht kannte, und daß das Salz jenes Chemikers ohne Zweifel Rhodium enthielt. Es ist in diesem Falle der nämliche Fehler entstanden, den wir schon früher bei dem Iridiumsalze von Karmrodt und Urlaub bemerkt haben. War in dem Iridiumsalze Rhodium vom halben Atomgewichte jenes Metalls vorhanden, so muß, auf Iridium berechnet, ein Überschuß von Kalium sich herausstellen, der auf die Formel IrCy + 2 KCy führen mußte, um so mehr, da die Isomorphie des Iridiums mit dem Platin in allen Iridiumverbindungen als maßgebend betrachtet wurde; zudem sind die Resultate der Analyse von Rammelsberg, aus Mangel einer richtigen Analysirmethode, sehr unsicher ausgefallen.

Aber nicht allein die Resultate meiner Analysen, sondern auch noch andere Gründe machen meine Formel wahrscheinlicher als die des genannten Chemikers. Von den uns bisher bekannten Doppelverbindungen des Cyans, welche in ihrer Zusammensetzung dem Ferrocyankalium ähnlich sind, enthalten alle (gewöhnlich drei Äquiv.) Wasser. Alle Cyanverbindungen, welche dem Ferridcyankalium entsprechen, sind wasserleer. Da nun das Iridiumsalz ebenfalls wasserleer ist, so muß es zur letzten Gruppe von Verbindungen gehören. Dazu kommt noch, daß das Iridium durch Isomorphie dem Rhodium näher steht, als den übrigen Platinmetallen und daß auch das Rhodiumsalz diese Zusammensetzung hat.

Die Wasserstoffsäure des Iridcyans habe ich nicht dargestellt, weil ich noch viele wichtigere Fragen zu beantworten habe und meine Zeit andern Gegenständen zuwenden muß. Zudem unterliegt es gar keinem Zweifel, daß sich diese Verbindung darstellen lassen werde. Auch hat man schon Versuche der Art gemacht*).

Rhodidcyankalium. $Rh_2Cy6 + 3K$.

Da dieses Salz mit dem früheren in seinen Eigenschaften übereinstimmt, so habe ich hier nur die Resultate der Analysen mitzutheilen, zugleich aber auf den Hauptunterschied dieses Salzes von jenem aufmerksam zu machen. Wenn man zu der Lösung dieses

*) Döbereiner, Poggendorff's Annalen, Bd. XXXVII, S. 148.

Salzes nur geringe Antheile einer Säure, besonders Essigsäure hinzuthut, so erfolgt bald eine schwache, vorübergehend rosenrothe Färbung, die jedoch bald verschwindet. Das Iridiumsalz wird dadurch nicht verändert. Es hat ferner die geschmolzene Masse, aus der das Iridiumsalz gewonnen wird, beim Erkalten eine gelbgrünliche, die des Rhodiums eine rothe Farbe.

I.	0,504 gr.	gaben 0,141	Metall	und 0,160	Kalium.
II.	0,863 gr.	„ 0,240	„	„ 0,271	„
III.	0,500 gr.	„ 0,139	„	„ 0,155	„

		In 100 Theilen berechnet:	gefunden: I.	II.	III.
Rh 2.	1304	27,62	27,77	27,81	27,80
Cy 6.	1950	41,32	—	—	—
K 3.	1466,5	31,06	31,74	31,40	31,00
	4720,5	100,00			

Rutheniocyankalium. $RuCy_3 + 2K + 3HO$.

Es krystallisirt in kleinen durchsichtigen, farblosen quadratischen Tafeln, an welchen die Flächen des Oktaëders die Abstumpfung der Kanten bilden. Es ist leichtlöslich in Wasser, schwerlöslich in Weingeist, krystallisirt in allen möglichen Verhältnissen mit Ferrocyankalium, daher man das Salz nicht durch Schmelzen des Metalls oder seiner Salze mit Ferrocyankalium rein darstellen kann. Anfangs versuchte ich es auf obenerwähnte Weise zu gewinnen, und erhielt stets ein gemischtes, aber regelmäßig krystallisirtes Salz. Mit Salzsäure erhitzt entwickelt sich Blausäure und nach längerer Zeit fällt ein tief violettblauer Niederschlag heraus, welcher aus Rutheniumcyanür und etwas Cyankalium besteht. Chlorgas färbt die Lösung des Salzes braungelb, wahrscheinlich durch Bildung des Ruthenidcyans, allein man kann kein krystallinisches Salz daraus gewinnen, weil die Lösung sich sehr schnell zersetzt und dunkelgrün wird. Auch aus dieser grünen Lösung kann keine krystallinische Verbindung gewonnen werden. Setzt man zu der mit Chlor behandelten braungelben Lösung, bevor sie noch grün geworden ist, Salzsäure, so fällt ein flockiger, brauner Niederschlag heraus, der wahrscheinlich das Rutheniumsesquichlorür ist. Vermischt man die Lösung des Rutheniocyankaliums erst mit Salzsäure und dann mit Äther, so scheiden sich schneeweiße Krystalle in Schuppenform heraus, welche die Wasserstoffverbindung

des Rutheniocyans = $RCy_3 + H_2$ ist. Nur dieses Salz und das des Osmiums theilen diese Eigenschaft mit dem Ferrocyankalium, während die übrigen Platinsalze dieser Gruppe auf ähnliche Weise keine Wasserstoffsäuren geben. Die Reactionen dieses Salzes gegen andere Metallsalze sind denen des Ferrocyankaliums sehr ähnlich.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

I. 0,533 gr. gaben 0,061 Wasser. I. 0,557 gr. gaben 0,124 Ruthen und 0,184 Kalium.

II. 0,502 gr. gaben 0,058 Wasser. II. 0,823 gr. gaben 0,182 Ruthen und 0,276 Kalium.

In 100 Theilen

		berechnet:	gefunden: I.	II.
Ru 1.	650	22,10	22,26	22,10
Cy 3.	975	33,19	—	—
K 2.	977,7	33,25	33,03	33,54
HO 3.	337,5	11,46	11,44	11,55
	2940,2	100,00		

Rutheniocyanwasserstoffsäure. $RuCy_3 + H_2$.

Erscheint in perlmutterglänzenden weißen Blättchen, hat einen stark sauren, etwas schrumpfenden Geschmack, löst sich leicht in Wasser und Weingeist, wird beim Trocknen an der Luft nur sehr schwach bläulich gefärbt, in trockenem Zustande luftbeständig und wasserleer.

Analyse I. 0,546 gr. gaben 0,215 Metall; 331 Cyan und Wasserstoff als Verlust.

" II. 0,720 gr. gaben 0,282 Metall; 438 Cyan und Wasserstoff als Verlust.

Die Formel $RuCy_3 + 2H$ erfordert 39,39 % Metall, die Analyse hat 39,37 % und 39,20 % gegeben.

Osmiocyankalium. $OsCy_3 + K_2 + 3HO$.

Dieses Salz ist in Form und Eigenschaften dem Rutheniocyankalium gleich, denn Alles, was ich über letzteres angeführt habe, paßt ohne Ausnahme auch auf das Osmiocyankalium. Beide Salze sind vortreffliche und bessere Reagentien für Eisen als das Ferrocyankalium.

Die Analyse dieses Salzes ist schwieriger als die des vorhergehenden. Man muß es in einem Platinschiffchen in einer Glasröhre

mittelst eines Stromes von Sauerstoffgas durch Erhitzen so verbrennen, daß alles Cyan in CO_2 und N übergeführt, das Osmium in Osmiumsäure umgewandelt wird. Da aber ein Theil der Osmiumsäure dabei entweicht, so muß diese in mit Wasser gefüllten Recipienten aufgefangen werden. Später leitet man Wasserstoffgas beim Erhitzen durch die Röhre, um das osmiumsaure Kali zu zerlegen, zieht hierauf das Kali aus und bestimmt es auf die gewöhnliche Weise, während das rückständige Osmiummetall gewogen wird. Der als Osmiumsäure in die Recipienten übergegangene Antheil des Osmiums muß durch Fällen mit HS und Wägen besonders bestimmt werden. Man hat dabei stets Verlust*).

Analyse	I.	0,314 gr.	Salz	gaben	bei	150° C.	0,029	Wasser.
"	II.	0,882 gr.	"	"	"	"	0,086	"
"	III.	0,709 gr.	"	"	0,239 Os u.		0,201	Kalium.

		In 100 Theilen berechnet:	In 100 Theilen gefunden:
Os 1.	1242,6	35,17	33,70
Cy 3.	975	27,59	—
K 2.	977,7	27,67	28,34
HO 3.	337,5	9,57	9,50
	3532,8	100,00	

Osmiocyanwasserstoffsäure. $OsCy_3 + H_2$.

Obgleich diese Verbindung nicht analysirt worden ist, so unterliegt es keinem Zweifel, daß sie die hier angegebene Formel hat, denn alle Eigenschaften und die Entstehungsweise sind der Ruthenio-cyanwasserstoffsäure gleich.

Um nun die Reactionen dieser Cyanverbindungen anschaulich zu machen, will ich sie in folgender Tabelle zusammenstellen.

*) Ruthenio- und Osmiocyankalium verwittern, gleich dem Ferrocyankalium, in trockener Luft; die Krystalle werden undurchsichtig und verlieren ihr Wasser.

Vergleichende Tabelle der Reactionen der Cyanverbindungen aller Platinmetalle.

Reagentien.	Platinsalz. $PtCy_2$, K+3HO.	Palladiumsalz. $PdCy_2$, K+3HO.	Iridiumsalz. Ir_2Cy6, 3K.	Rhodiumsalz. Rh_2Cy6, 3K.	Osmiumsalz. $OsCy_3$, 2K+3HO.	Rutheniumsalz. $RuCy_3$, 2K+3HO.
	Reactionen.		Reactionen.		Reactionen.	
$FeO + SO_3$	ein weißer Niederschlag.	ein weißer Niederschlag.	ein weißer Niederschlag.	ein weißer Niederschlag.	ein hell violettbl. Niederschlag.	ein hell violettbl. Niederschlag.
$Fe_2 + Cl_3$	ein hellfleischrother Niederschlag.	ein hellfleischrother Niederschlag.	ein hellgelber, in's Grünliche spielender Niederschl.	ein hellgelber, in's Grünliche spielender Niederschl.	ein dunkel violettblauer Niederschl.	ein dunkel violettblauer Niederschl.
$CuO + SO_3$	ein himmelblauer Niederschlag.	ein hell violettbl. Niederschlag.	ein himmelblauer Niederschlag.	ein himmelblauer Niederschlag.	schmutzig rothbrauner Niederschl.	schmutzig rothbrauner Niederschlag.
$Hg_2O + NO_5$	dunkelblauer Niederschlag.	hellgelber Niederschlag.	ein weißer Niederschlag.	ein weißer Niederschlag.	ein weißer Niederschlag.	ein weißer Niederschlag.
$PbO + \bar{A}$	weißer Niederschl.	weißer Niederschl.	keine Reaction.	keine Reaction.	ein weißer Niederschlag.	ein weißer Niederschlag.
$ZnO + SO_3$	weißer krystallinischer Niederschl.	weißer krystallinischer Niederschl.	weißer krystallinischer Niederschl.	weißer krystallinischer Niederschl.	weißer gelatinöser Niederschlag.	weißer gelatinöser Niederschlag.
$Pt + Cl_2$	keine Reaction.	keine Reaction.	keine Reaction.	keine Reaction.	dunkelbraune Färbung.	dunkelbraune Färbung.
HCl, C_4H_5O	keine Reaction.	keine Reaction.	keine Reaction.	keine Reaction.	Bildung der krystallinischen Metall-Cyanwasserstoffsäure.	Bildung der krystallinischen Metall-Cyanwasserstoffsäure.

Es ergiebt sich nun aus dieser Zusammenstellung das früher Gesagte, daß jedes der Hauptmetalle der Platingruppe, das Platin, Iridium und Osmium, welche fast gleiches Atomgewicht, specifisches Gewicht und Atomvolumen haben, und zugleich unter sich isomorph sind, neben sich ein Metall von nahezu halbem Atomgewichte hat, das mit ihm hinsichtlich der Verbindungsverhältnisse und näherer Isomorphie in sehr enger Beziehung steht. Am deutlichsten spricht sich dies in den Cyanverbindungen aus, aber auch die anderen Verbindungen widersprechen keineswegs dieser Annahme. Hat doch das Platin mit dem Palladium zwei gleich zusammengesetzte Oxydationsstufen und Chloride, und sonst keine andern; die Ammoniakbasen beider haben gleiche Zusammensetzung und Eigenschaften.

Das Iridium und Rhodium sind besonders charakteristisch in ihren Sesquichlorürverbindungen und geben die früher angeführten gleichzusammengesetzten Ammoniakbasen. Freilich fehlen dem Rhodium mehrere Oxydationsstufen des Iridiums, allein die, welche sie gemeinsam haben, sind um so mehr ähnlich, so daß dieses Ähnlichkeitsverhältniß nicht verkannt werden kann. Weniger augenfällig läßt sich die Ähnlichkeit des Osmiums mit dem Ruthenium nachweisen, aber in den Cyanverbindungen ist sie so auffallend, daß man diese Körper für identisch halten könnte. Während sich die einzelnen Glieder dieser Gruppe paarweise näher aneinander schließen, verknüpft sie alle ein gemeinsames Band der Isomorphie, das besonders in den Doppelsalzen der Chlorverbindungen von der Formel Pmet. Cl_2 + Met. Cl wahrnehmbar wird, denn alle diese Verbindungen, welche nach jener Formel zusammengesetzt sind, haben auch gleiche Form, indem sie regelmäßige Octaëder bilden. Selbst das $RuCl_2$ + KCl, welches ich in neuerer Zeit in größerem Maßstabe dargestellt habe, hat diese Form. Nur das Rhodium macht eine Ausnahme, weil es bisher nicht gelungen ist, diese Chlorstufe darzustellen. Auch die Trabanten der Hauptmetalle zeigen unter sich einige Ähnlichkeitsverhältnisse, wie das Rhodium und Palladium, welche beide in saurem schwefelsaurem Kali löslich sind, und so leicht mit Ammoniak krystallinische Chlorid-Ammoniake bilden können. Ferner ist das Ruthenium dem Rhodium in vielen Stücken so ähnlich, daß ich es anfangs neben das Rhodium stellte.

Um alles hier Angeführte mehr anschaulich zu machen, will ich zum Schluß noch eine vergleichende Tabelle der Hauptverbindungen der Platinmetalle hinzufügen.

Vergleichende Tabelle der Hauptverbindungen aller Platinmetalle.

	Platin und	Palladium.	Iridium und	Rhodium	Osmium und	Ruthenium
Atomgewicht =	1232,08	665,47	1232,08	651,96	1242,61	651
Specifisch. Gew. =	21,3	11,8	21,83	11,01	21–22	11 wahrscheinl. sp. Gew.
Atomvolumen =	57	57	57	57	57	57
Oxyde	PtO	PdO	IrO	unbekannt	OsO	RuO
	—	—	Ir_2O_3	Rh_2O_3	Os_2O_3	Ru_2O_3
	PtO_2	PdO_2	IrO_2	RhO_2	OsO_2	RuO_2
	—	—	IrO_3	unbekannt	OsO_3	RuO_3
	—	—	—	—	OsO_4	unbekannt
Verbindungen mit Chlor und Doppelsalze	$PtCl$	$PdCl$	unbekannt	unbekannt	$OsCl$	$RuCl$
	—	—	Ir_2Cl_3	Rh_2Cl_3	Os_2Cl_3	Ru_2Cl_3
	$PtCl_2$	$PdCl_2$	$IrCl_2$	unbekannt	$OsCl_2$	$RuCl_2$
	$PtCl + RCl$	$PdCl + RCl$	unbekannt	unbekannt	unbekannt	unbekannt
			Erste Reihe.			
	—	—	$Ir_2Cl_3 + 3RCl$	$Rh_2Cl_3 + 3RCl$	unbekannt	unbekannt
			Zweite Reihe.			
	—	—	$Ir_2Cl_3 + 2RCl$	$Rh_2Cl_3 + 2RCl$	unbekannt	$Ru_2Cl_3 + 2RCl$
	$PtCl_2 + RCl$	$PdCl_2 + RCl$	$IrCl_2 + RCl$	unbekannt	$OsCl_2 + RCl$	$RuCl_2 + RCl$
Ammoniakbasen	Erste Reihe.					
	$PtO + NH_3$	$PdO + NH_3$	$IrO + NH_3$	—	—	—
	Zweite Reihe.					
	$PtO + 2NH_3$	$PdO + NH_3$	$IrO + 2NH_3$	—	—	—
	Dritte Reihe.					
	$PtO_2 + NH_3$	unbekannt	—	—	—	—
	Vierte Reihe.					
	$PtO_2 + 2NH_3$	unbekannt	$IrO_2 + 2NH_3$	—	—	—
	Fünfte Reihe.	—	$Ir_2O_3 + 5NH_3$	$Rh_2O_3 + 5NH_3$	—	—
Cyanverbindgn.	$PtCy_2$, $R + 3HO$	$PdCy_2$, $R + 3HO$	Ir_2Cy6, $3R$	Rh_2Cy6, $3R$	$OsCy_3$, $2R + 3HO$	$RuCy_3$, $2R+3$

Berichtigungen.

Seite 31 Zeile 2 v. u. lies zwar statt „gar"
— 38 — 17 v. u. l. Base statt „Bbase"
— 40 Iridium-Reaction Zeile 2 u. 3 v. u. lies Quecksilberoxydul statt „Quecksilberoxyd"
— 49 Zeile 7 v. u. l. KCl st. „Kl"
— 50 — 1 v. o. l. Ammonium-Platinchlorid st. „Kalium"-Platinchlorid
— 60 — 1 v. o. l. getrennt st. „gebrannt"
— 62 — 13 v. o. l. Iridiumchlorid st. „Rhodiumchlorid"
— 83 — 15 v. o. l. Schwefelhydrogen st. „Schwefelhydrogun"

Claus, Carl C.

Beiträge zur Chemie der Platinmetalle

Dorpat 1854